

Theophil Eicher und Kurt Eiglmeier

## Über *o*- und *p*-Dicyanmethylen-chinocyclopropene Synthese, Bildungsmechanismen und Eigenschaften

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 16. Oktober 1970)

*o*- und *p*-Chinocyclopropene der Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Phenanthren- und Fluorenenreihe (**9**, **12–15**, **29**, **30b**, **37**, **38**) werden dargestellt a) durch Thermolyse von 1:1-Addukten aus 3-Äthoxy-1.2-diaryl-cyclopropenylium-Kationen **6** und Arylmalodinitril-Anionen, b) durch Reaktion von Diarylcyclopropenonen und Arylmalodinitrilen in Acetanhydrid. Die sich aus der Isolierung von Zwischenprodukten ergebenden Reaktionsmechanismen werden diskutiert. — Durch polarographische Untersuchungen wird festgestellt, daß die Chinocyclopropene reversibel im Einelektronenschritt in ein Radikal-Kation übergehen. Dies wird durch Rechnungen nach dem einfachen HMO-Modell bestätigt, die befriedigende Korrelationen mit den polarographischen sowie UV- und IR-spektroskopischen Daten ergeben.

### *o*- and *p*-(Dicyanomethylene)quinocyclopropenes

#### Synthesis, Mechanisms of Formation and Properties

*o*- and *p*-quinocyclopropenes of the benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene, and fluorene series (**9**, **12–15**, **29**, **30b**, **37**, **38**) are prepared a) by thermolysis of 1:1 adducts of 3-ethoxy-1.2-diaryl-cyclopropenylium cations **6** and arylmalodinitrile anions, b) by reaction of diarylcyclopropenones with arylmalodinitriles in acetic anhydride. The reaction mechanisms suggested by isolation of intermediates are discussed. — Polarography of the quinocyclopropenes shows reversible formation of a radical cation in a one-electron step. This is in agreement with calculations according to the simple HMO model, which give satisfactory correlations with polarography, u. v. and i. r. spectroscopical data.

Stabilisierung des chinoiden Systems der unbeständigen *o*- und *p*-Chinodimethane **1** und **2** wurde bisher auf zwei Wegen erreicht: 1. Substitution der Methylenwasserstoffe durch elektronenanziehende Gruppen (**3**, R = CN oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>1,2)</sup>, 2. Einbau der exocyclischen C-Atome in Elektronendonator- bzw. Elektronenacceptor-Gruppen (D bzw. A in **4**), die die Beteiligung dipolarer Formen am Grundzustand nach dem „push-pull“-Prinzip ermöglichen.

In grundlegenden Arbeiten zeigten Gompper und Mitarbb.<sup>3,4)</sup> die Vielseitigkeit und Variabilität dieses Stabilisierungsprinzips auf. Es ermöglichte nicht nur die Darstellung

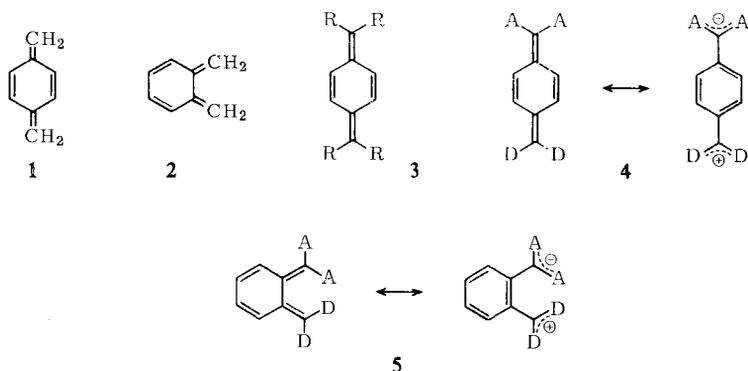
<sup>1)</sup> D. S. Acker und W. R. Hertler, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3370 (1962); W. R. Hertler und R. E. Benson, ebenda **84**, 3474 (1962).

<sup>2)</sup> R. D. Kimbrough jr., K. W. Kraus und J. J. Portridge, J. org. Chemistry **30**, 4333 (1965), siehe dort frühere Literatur.

<sup>3)</sup> R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, Chem. Ber. **101**, 4123 (1968).

<sup>4)</sup> R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, Chem. Ber. **101**, 4144 (1968).

von *p*-chinoiden Systemen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe, sondern auch erstmals die Synthese von stabilen *o*-Chinodimethanen<sup>5,6)</sup> **5**.



Als Acceptor wurden bevorzugt CN-Gruppen, als Donatorsysteme Dialkylmercaptocarbonium-Ionen, Diaminocarbonium-Ionen, Trithionium-, Perylium- und Thio-pyrylium-Kationen, aber auch Carbocyclen wie Tropylium- und Diphenylcyclopropylium-Kationen eingesetzt.

Unabhängig davon hatten wir im Rahmen unserer Untersuchungen der Reaktivität von 3-Äthoxy-1,2-diaryl-cyclopropenyl-Kationen **6**<sup>7)</sup> die Umwandlung der 1:1-Addukte **8** ( $\text{Ar}' = \text{Ph}$ ) aus **6** und dem Phenylmalodinitril-Anion in Chinocyclopropene **9**<sup>8)</sup> beobachtet<sup>9)</sup>.

Damit bot sich an, die Donatoreigenschaft des Diarylcyclopropen-Restes unter Beibehaltung der Dicyanmethylen-Endgruppe<sup>10)</sup> zur Synthese weiterer *o*- und *p*-Chinodimethanderivate zu nutzen, indem man die Verallgemeinerungsfähigkeit obiger Umwandlung von Addukten aus dem Kation **6** und den Anionen von Arylmalodinitrilen verschiedener Provenienz prüfte<sup>11)</sup>.

## A. Bildung von Chinocyclopropenen aus „*O*-Äthyl-Addukten“ **8**

### 1. Addukte aus **6** und Arylmalodinitrilen

Umsetzung der Kationen **6a/6b** mit Arylmalodinitrilen **7** in Gegenwart einer Hilfsbase (Äthyl-diisopropylamin) ergibt farblose, wohlkristallisierte 1:1-Addukte **8**, deren

<sup>5)</sup> R. Gompper, E. Kutter und H. Kast, *Angew. Chem.* **79**, 147 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 171 (1967).

<sup>6)</sup> R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 312 (1969).

<sup>7)</sup> Th. Eicher und A. Hansen, *Chem. Ber.* **102**, 319 (1969).

<sup>8)</sup> Im Interesse der Übersichtlichkeit wird (mit Ausnahme der Substanzbezeichnungen im Versuchsteil) auf streng systematische Bezeichnung der Chinodimethan-Derivate verzichtet und nach einem Vorschlag von B. Föhlisch und P. Bürgle, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 67 (1967), die Bezeichnung „Chinocyclopropene“ verwendet.

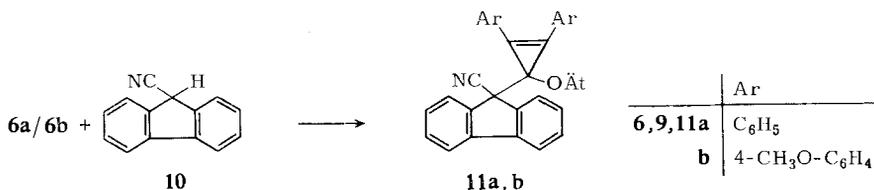
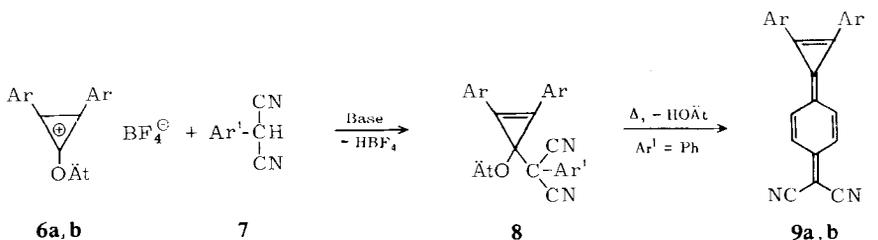
<sup>9)</sup> Th. Eicher, Habilitationsarbeit, Univ. Würzburg 1967.

<sup>10)</sup> Bei Ersatz einer Nitrilgruppe durch die Carbonester-Gruppierung in **7** wird keine Umwandlung zum Chinocyclopropen beobachtet<sup>9)</sup>.

<sup>11)</sup> Ein Teil dieser Untersuchungen liegt bereits als Kurzzusammenfassung vor: K. Eiglmeier und Th. Eicher, *Angew. Chem.* **80**, 798 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 809 (1968).

$\Delta^1$ -Cyclopropen-3-äther-Struktur aus den Spektren hervorgeht (IR: schwache Cyclopropenschwingung<sup>12)</sup> bei 1780–1800/cm; NMR: O–CH<sub>2</sub>-Quadruplett am sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff bei  $\tau$  6.52–6.68).

Das Anion von 9-Cyan-fluoren (**10**) reagiert mit **6** analog zu Addukten **11**.



	Ar'
<b>7a</b>	Naphthyl-(1)-
<b>b</b>	Anthryl-(9)-
<b>c</b>	Naphthyl-(2)-
<b>d</b>	4-Methyl-naphthyl-(1)-
<b>e</b>	Phenanthryl-(9)-
<b>f</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>g</b>	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>h</b>	2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>j</b>	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>k</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>l</b>	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>m</b>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>

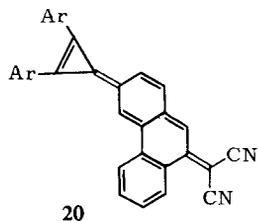
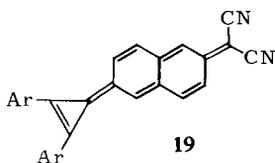
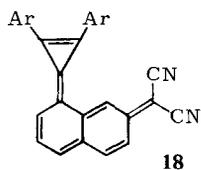
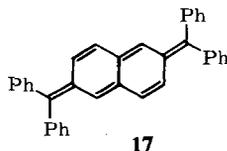
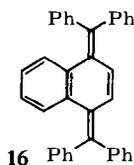
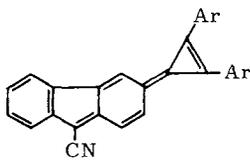
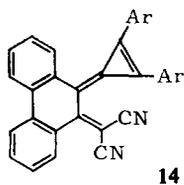
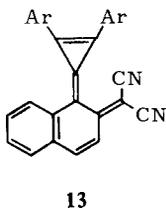
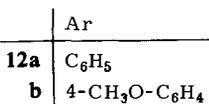
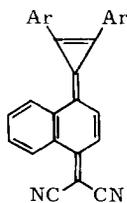
	Ar	Ar'
<b>8a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Naphthyl-(1)-
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Naphthyl-(1)-
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Naphthyl-(2)-
<b>d</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Naphthyl-(2)-
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Methyl-naphthyl-(1)-
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Methyl-naphthyl-(1)-
<b>g</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Phenanthryl-(9)-
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>k</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>l</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>m</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>

## 2. Umwandlungen der *O*-Äthyl-Addukte **8** und **11**

a) Wie erwartet, werden aus den *O*-Äthyl-Addukten **8** und **11** nach verschiedenen Methoden Chinocyclopropene (**12**–**15**) gebildet:  $\alpha$ ) durch Erhitzen in der Schmelze,  $\beta$ ) durch Erhitzen in Acetanhydrid/Eisessig,  $\gamma$ ) durch Stehenlassen in Chloroform mit katalytischen Mengen Säure. Die dabei auftretende Abspaltung von Äthanol läßt sich nach Methode  $\gamma$ ) NMR-spektroskopisch eindeutig belegen.

Das Vorliegen der polaren Strukturen **21** bzw. **23** geht aus den Spektren hervor.

<sup>12)</sup> R. Breslow, J. Lockhart und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2375 (1961).



Die IR-Spektren zeigen für **12–14** jeweils eine Doppelbande<sup>3)</sup> der C≡N-Valenzschwingung bei 2150 und 2180–2190/cm, für **15** nur eine Bande bei 2190/cm. Deren bathochrome Verschiebung und Intensitätserhöhung gegenüber den Arylmalodinitrilen **7** (νC≡N 2250/cm) kann einerseits durch die erhöhte Konjugation<sup>13)</sup>, zum andern aber durch die Anteiligkeit der polaren Grenzform **b** in **21** bzw. **23** bedingt sein<sup>3)</sup>. Auf die gleichen Ursachen können die hohen Intensitäten der C=C-Valenzschwingungsbanden (1560–1600/cm) zurückgeführt werden<sup>14)</sup>. Das Methylen-cyclopropen-Gerüst manifestiert sich in einer charakteristischen Bande im Bereich von 1820–1840/cm.

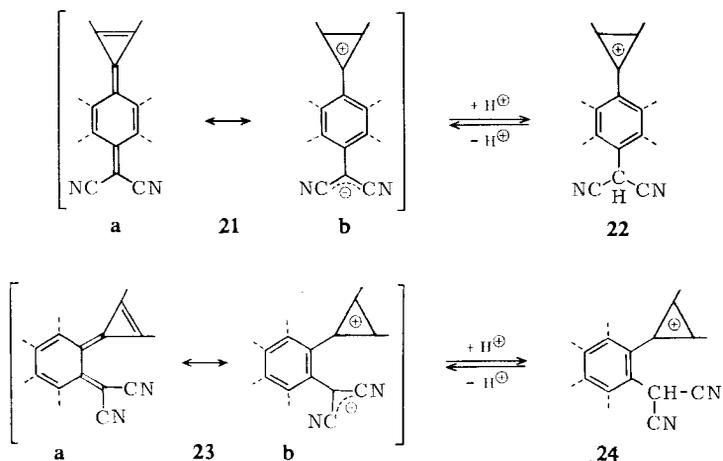
In den Elektronenanregungsspektren tritt neben dem Diarylcyclopropen-Chromophor (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: ca. 280 nm; Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 315–340 nm) eine langwellige Bande bei > 500 nm auf, die auch bei den Benzo-Analogen **9** (**9a**: 503 nm; **9b**: 504 nm) beobachtet wurde<sup>9,11)</sup>.

<sup>13)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 206, Dietrich

<sup>14)</sup> Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

l. c.<sup>13)</sup>, S. 32.

In charakteristischer Weise äußert sich der Einfluß der polaren Grenzstrukturen in den NMR-Spektren. Die intensiv rot bis schwarzvioletten Chinocyclopropene, die in den meisten Solventien schwerlöslich sind, lösen sich farblos in Trifluoressigsäure und zeigen dann neben den gruppenspezifischen Signalen ein zusätzliches Proton im Bereich von  $\tau = 4.05\text{--}4.7$  ppm, das nur durch Protonierung (**21**  $\rightleftharpoons$  **22** bzw. **23**  $\rightleftharpoons$  **24**) der Dicyanmethylen- zu einer Dicyanmethyl-Gruppe zu deuten ist.



b) Einige zusätzliche Aspekte können zur Strukturbestimmung herangezogen werden. So spricht für die *p*-naphthochinoide Anordnung in **12a/12b**, daß bei Blockierung der *p*-Stellung (Thermolyse der Addukte **8e/8f**,  $Ar' = 4\text{-Methyl-naphthyl-(1)-}$ ) kein Chinocyclopropen gebildet wird.

Die *o*-chinoide Struktur von **14** ist mit den spektralen Daten ungleich besser zu vereinbaren als mit einer – theoretisch denkbaren – Alternative **20**, da diese (verglichen mit dem *p*-chinoiden **9** und **12**) erheblich längerwellig und vor allem mit  $\epsilon > 100000$  im UV absorbieren müßte (**9b**:  $\epsilon = 70500$ ; **12b**:  $105300$ ; dagegen **14**:  $20500$  (!)).

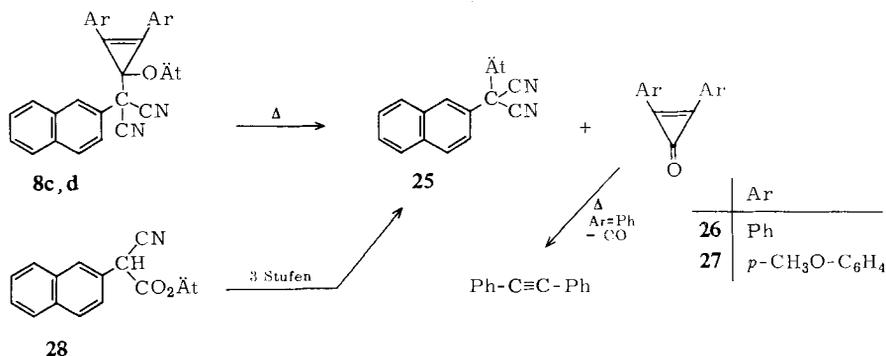
Ähnliche Konsequenzen für Alternativstrukturen **18** und **19** sind aus den UV-Daten des *o*-Naphthochinocyclopropens **13** zu ziehen. Obwohl das Produkt nur wenig kürzerwellig (**13**:  $533$  nm; **12b**:  $537$  nm) als das *p*-chinoide Isomere absorbiert, weist es eine wesentlich niedrigere Extinktion als dieses auf (**13**:  $\epsilon = 18300$ ; **12b**:  $105300$ ). Damit ergibt sich Korrelation zum *o*-chinoiden **14**, dessen Extinktion in der gleichen Größenordnung liegt (s. o.). Gegen das Vorliegen des „amphichinoiden“ **19** spricht außerdem der Vergleich mit den UV-Daten der Tetraphenyl-naphthochinodimethane **16**<sup>15</sup> und **17**<sup>16</sup> (**16**:  $\lambda_{\max} = 404$  nm; **17**:  $\lambda_{\max} = 500$  nm); weiterhin sollte **19** eine höhere Extinktion als **12b** besitzen, da die Wechselwirkung mit den *peri*-Wasserstoffen entfällt<sup>17</sup>.

<sup>15</sup> G. Wittig und W. Wiemer, Liebigs Ann. Chem. **483**, 144 (1930).

<sup>16</sup> H. Staudinger und St. Bereza, Liebigs Ann. Chem. **380**, 276 (1911).

<sup>17</sup> V. Balasubramanian, Chem. Reviews **66**, 567 (1966); siehe auch S. Hünig und O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. **592**, 171 (1955).

c) Die Addukte **8c** und **8d** ( $\text{Ar}' = \text{Naphthyl-(2)-}$ ) geben bei der Thermolyse in der Schmelze keine Chinocyclopropene. Stattdessen wird nahezu quantitativ ein farbloses Produkt gebildet, für das durch Analyse, Spektren (siehe exp. Teil) und Synthese auf unabhängigen Weg (Äthylierung von Naphthyl-(2)-cyan-essigsäure-äthylester (**28**)  $\rightarrow$  Amid  $\rightarrow$  Nitril) die Struktur **25** eines in Benzylstellung äthylierten Naphthyl-(2)-malodinitrils erwiesen ist. Die Übertragung einer Äthylgruppe verlangt als Entalkylierungsprodukte Diphenyl- bzw. Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropenon (**26** bzw. **27**); letzteres wird aus **8d**, aus **8c** dagegen Diphenylacetylen als Zerfallsprodukt von **26** erhalten.



Analoges Verhalten zeigt das Addukt **8f**.

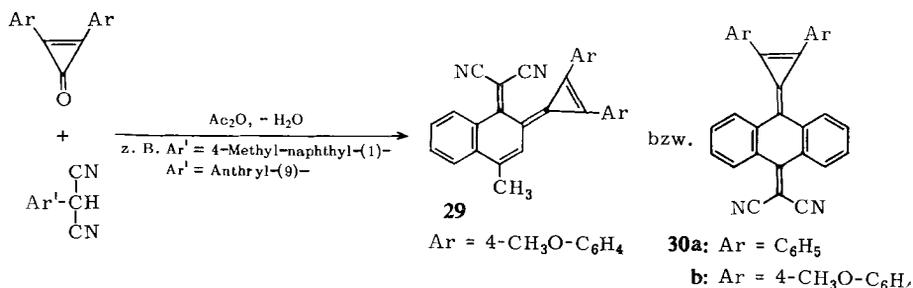
## B. Reaktion von Diarylcyclopropenonen mit Arylmalodinitrilen in Acetanhydrid

### 1. Bildung von Chinocyclopropenen

Die Bildung der Chinocyclopropene **9a**, **12a** und **30a** war beim Erhitzen von Diphenylcyclopropenon mit den entsprechenden Arylmalodinitrilen in Acetanhydrid erstmals beobachtet worden<sup>3)</sup>.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen (100% Überschuß an **7**, kurze Reaktionsdauer) konnte diese Methodik (B) erheblich verbessert werden und erwies sich, wie Tab. 1 lehrt, der Thermolyse der *O*-Äthyl-Addukte **8** (A) durch die meist höhere Ausbeute an Chinocyclopropenen überlegen.

Außer **9a**, **9b**, **12a** und **13** konnten so die Chinocyclopropene **29** und **30b** dargestellt werden.



Tab. 1. Vergleich der beiden Methoden A (Thermolyse von **8**) und B (Erhitzen von Diarylcyclopropenen mit Arylmalodinitril in Acetanhydrid) zur Darstellung von Chinocyclopropenen

Produkt	Ausb. (%) Methode A	Ausb. (%) Methode B	
		2:1 <sup>a)</sup>	1:1 <sup>b)</sup>
<b>9a</b>	10 <sup>c)</sup>	72.5	5
<b>9b</b>	95 <sup>c)</sup>	85	—
<b>12a</b>	26	45	3
<b>13</b>	7	25	—
<b>29</b>	0	18.5	—
<b>30b</b>	—	51	—

a) Verhältnis Arylmalodinitril/Cyclopropenen.

b) Ausb. nach Lit.<sup>3)</sup>

c) Ausb. nach Lit.<sup>11)</sup>

## 2. Versuche zur Darstellung eines *o*-Chinocyclopropens am Benzolsystem

Da *o*-Chinocyclopropene neben den *p*-Chinodimethanen **9** und **12** nach Methode A und B auch bei quantitativer chromatographischer Aufarbeitung nicht zu isolieren waren, bot sich im Einsatz *p*-blockierter Phenylmalodinitrile **7f**, **i**, **k**–**m** in die „Acetanhydrid-Reaktion“ ein Weg zu *o*-Benzochinocyclopropenen an.

### a) Methylen-cyclopropen-Bildung

Die Umsetzung der Dinitrile **7f**, **7i**, **7k**, **7m** und Phenylmalodinitril mit den Cyclopropenen **26** bzw. **27** nahm einen überraschenden Verlauf. Anstelle von Chinocyclopropenen entstanden als einzige definierte Produkte in Ausbeuten von 20–40% unter Verlust einer CN-Gruppe des Dinitrils (formal als HOCN) die gelben 3-Cyanmethylen-cyclopropene **31** (IR: 2180–2190/cm (C≡N), 1840–1850/cm; UV: 395 bis 410 nm). Die Struktur der Methylen-cyclopropene erscheint aus den Spektren (siehe exp. Teil) und der unabhängigen Synthese von **31c** aus **6b** und **7m** gesichert.

Wie das Auftreten von **32** neben **33** bei der Umsetzung von *o*-Chlor-phenylmalodinitril (**7g**) mit **27** zeigt, kann die Bildung des Methylen-cyclopropens mit der des *p*-Chinocyclopropens konkurrieren; gleiches gilt für Phenylmalodinitril.

### b) 3,4-Dimethoxy-phenylmalodinitril (**7l**) und **27**

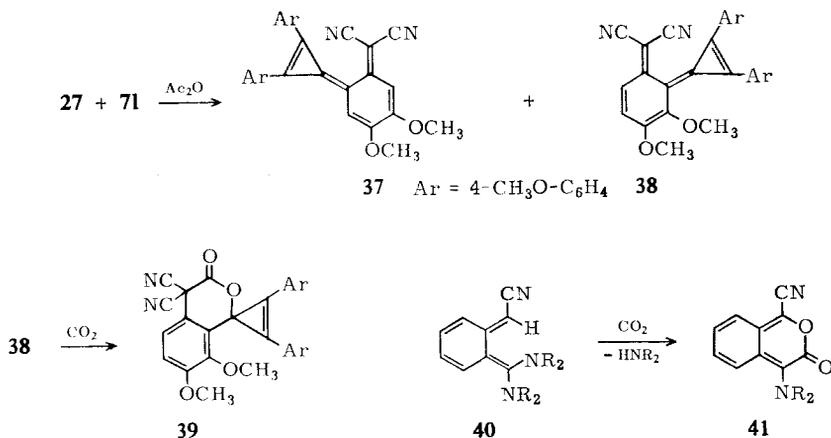
Da bei Chinonen +I- und +M-Substituenten durch Erniedrigung des Redoxpotentials die Stabilität der chinoiden Stufe erhöhen, erschienen bei 3,4-Dimethoxy-phenylmalodinitril (**7l**) die Voraussetzungen zur Bildung eines *o*-Benzochinocyclopropens besonders günstig.

1. Bei 20 Min. Erhitzen mit **27** in Acetanhydrid kristallisiert aus der Lösung ein kupferfarbenes Produkt (Schmp. 348°, Zers.), das nach IR-Spektrum (keine Bande bei 1840–1850/cm) weder ein Chinocyclopropen noch ein Methylen-cyclopropen (**31**, R = R' = OCH<sub>3</sub>) sein kann. Analyse und NMR-Daten zeigen jedoch die Zusammensetzung des Methylen-cyclopropens, so daß sich, obwohl die Schwerlöslichkeit eine Molekulargewichts-Bestimmung nicht zuließ, aus den übrigen Spektraldaten (siehe exp. Teil) die Struktur eines „chinoiden Methylen-cyclopropen-Dimeren“ **34** diskutieren läßt.



2. Erhitzt man **71** und **27** nur 10 Sek. in Acetanhydrid, so sind aus der tiefroten Reaktionslösung durch mehrfache chromatographische Fraktionierung zwei kristallisierte rote Isomere A und B vom Zers.-P. 80° in geringen Ausbeuten zu isolieren. Nach IR- (Doppelbanden der C≡N-Schwingung, A: 2185, 2160/cm, B: 2190, 2160/cm, Methylencyclopropenschwingung bei 1830 (A) bzw. 1840/cm (B), intensive C=C-Banden bei 1590–1600/cm) und Elektronenanregungsspektrum (520 (A) bzw. 512 nm (B)) besteht Übereinstimmung mit den *o*-Chinocyclopropenen **13**, **14** und **29**, so daß die *o*-Benzochinocyclopropene **37** bzw. **38** vorliegen dürften.

Ein Vergleich der UV-Extinktionen ermöglicht eine Strukturzuordnung: da für **38** mit der stärkeren sterischen Hinderung des Dreirings (zusätzliche *o*-Nachbargruppe!) der niedrigere ε-Wert zu fordern ist, dürfte das Isomere A (ε = 10000) die Struktur **37**, das Isomere B (ε = 5500) die Struktur **38** besitzen.



**38** reagiert bei längerer Chromatographie teilweise mit dem CO<sub>2</sub> der Luft, wie sich IR-spektroskopisch (Auftreten neuer Banden bei 2200 (C≡N) und 1720/cm (C=O)) und massenspektrometrisch (peak höchster Masse um 44 (= CO<sub>2</sub>) Massenzahlen höher als in **38**) zeigen läßt. Die offensichtlich eingetretene Umwandlung zu **39** hat eine Parallele in der analogen Reaktion des *o*-Chinodimethans **40** mit CO<sub>2</sub> zu **41**<sup>7)</sup>.

### 3. Bildung von Diaddukten **42** und ihre Reaktion zu Chinocyclopropenen

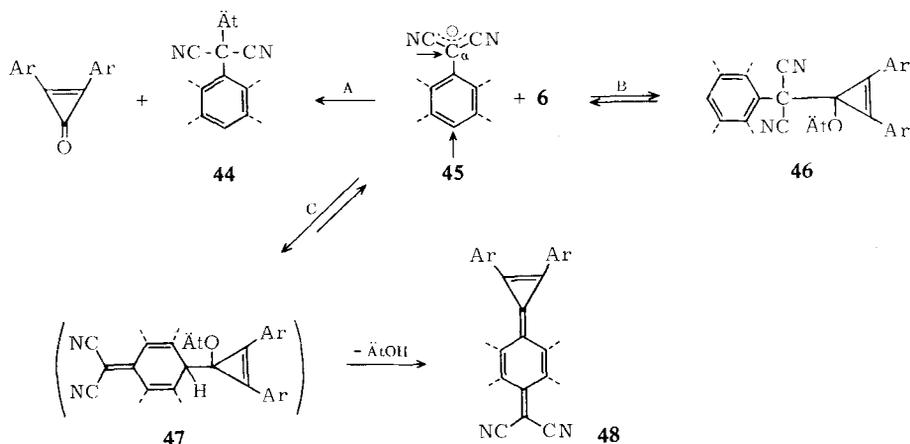
a) Neben den *o*-chinoiden Systemen **37** und **38** erhält man bei der Reaktion von **71** mit **27** als Hauptprodukt eine farblose Substanz (Schmp. 195°), die nach Elementaranalyse, MG-Bestimmung und Spektren (IR: 2250/cm (C≡N), unverschoben gegenüber **71**; keine Cyclopropen-Bande) aus dem Zusammenschluß von zwei Dinitril-Einheiten mit dem Cyclopropenon resultiert. Dies bestätigt die Hydrolyse, die zu 100% **71** und **27** im Verhältnis 2:1 ergibt. Da sich außerdem bei Verdoppelung der Menge an **71** die Ausbeute verdoppelt, ist die Bildung eines „Diaddukts“ **42a** angezeigt. Andere *p*-substituierte Phenylmalodinitrile reagieren analog, beim Einsatz sterisch anspruchsvoller Arylmalodinitrile (**7b**, **7d**, **7g**, **7h** und **7i**) konnten keine Diaddukte gefaßt werden.



## C. Diskussion der Reaktionsmechanismen

### 1. Umwandlung der *O*-Äthyl-Addukte **8**

a) Die Reaktionsmöglichkeiten des 3-Äthoxy-cyclopropenylum-Kations **6** gegenüber *C*-Nucleophilen wurden an anderer Stelle<sup>7)</sup> ausführlich diskutiert. Die Bildung von Chinocyclopropenen aus den Addukten **8** sollte auf die Ladungsverteilung in den zugrundeliegenden ambifunktionellen Benzyl-Anionen **45** zurückzuführen sein, derzufolge außer der  $\alpha$ -Position auch *o*- und *p*-Position des angegliederten Aromaten elektrophile Angriff zugänglich sind<sup>18)</sup>. Da der elektrophile Angriff an Benzyl-Anionen am  $\alpha$ -C-Atom rascher als am Kern erfolgen sollte<sup>19)</sup>, erscheint für das Verhalten der Arylmalodinitril-Anionen ein Reaktionsschema angezeigt, das in allgemeiner Form von Hünig<sup>20)</sup> für die Reaktionsweise ambidenter Ionen aufgestellt wurde und hier für *p*-Chinocyclopropene formuliert sei:



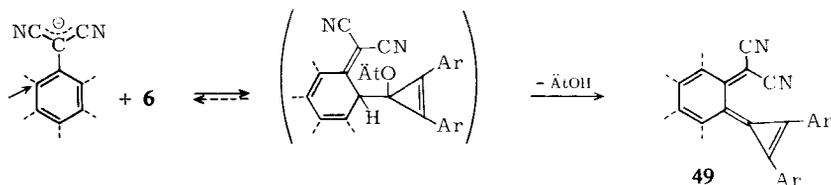
In einem raschen, reversiblen Schritt (B) greift **6** das Anion **45** in der Benzylstellung (als Ort höchster Elektronendichte) an, wobei das Addukt **46** entsteht. Bei höheren Temperaturen bestimmt jedoch der — energetisch weniger begünstigte — Angriff am Benzolkern von **45** den Reaktionsablauf, da das nach Weg C gebildete Addukt **47** irreversibel Äthanol abspalten kann; in der Schmelze „dissoziiert“ also das Addukt **46** in die Ionen **6** und **45** und „rekombiniert“ über **47** zum *p*-Chinocyclopropen **48**.

Entsprechendes gilt für die Bildung der *o*-Chinocyclopropene **49**; ihre gegenüber *p*-Chinocyclopropenen erheblich herabgesetzte Bildungstendenz dürfte mit der räumlich ungünstigeren Zugänglichkeit der *o*-Position in **45** für das Kation **6** und der Destabilisierung durch Koplanaritätshemmung der Endgruppen des chinoiden Systems in **49** im wesentlichen sterische Gründe besitzen.

<sup>18)</sup> Zur quantenmechanischen Behandlung des Phenylmalodinitril-Anions als (gestörtes) Benzyl-Anion siehe l. c.<sup>3)</sup>, dazu G. Russel, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2017 (1959).

<sup>19)</sup> Nach J. Hine, J. org. Chemistry **31**, 1236 (1966), nimmt die Geschwindigkeit der Protonierung (als Modellreaktion für elektrophilen Angriff) in der Reihenfolge  $\alpha$ -C > *p*-C > *o*-C ab.

<sup>20)</sup> S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).



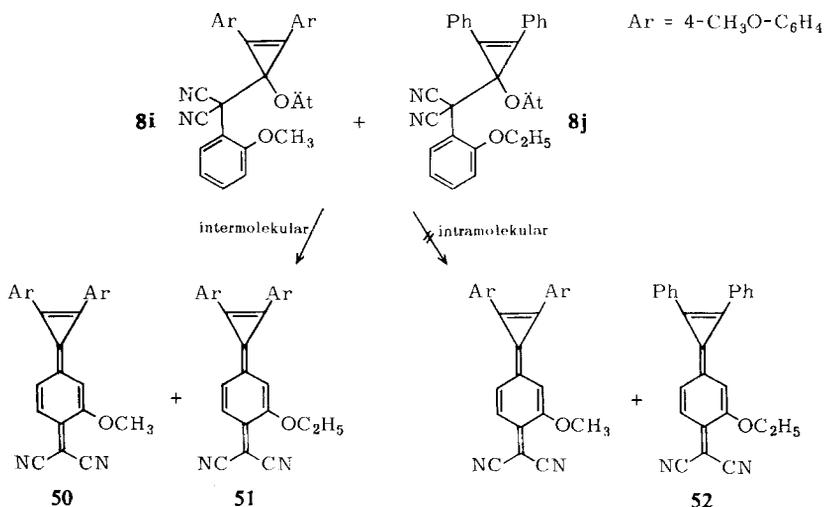
Ist die Chinocyclopropenbildung erschwert (Addukte **8c/8d** und **8f**), so kann die Entalkylierungsreaktion A zum Zuge kommen: das Anion **45** greift **6** an der Äthylgruppe an und bildet **44** und die Cyclopropenone **26/27**.

b) Für den in a) formulierten Mechanismus bleibt u. a. die Frage offen, ob die Chinocyclopropene bei der Thermolyse der Addukte **46** über ein Kontakt-Ionenpaar oder über vollständig getrennte Ionen **6** und **45** gebildet werden. Zur Klärung dieser Frage wurden Kreuzungs- und Konkurrenzversuche durchgeführt.

Bei den Kreuzungsversuchen wurde je ein Addukt aus Kation **6a** und **6b** mit zwei sterisch und elektronisch vergleichbaren Arylmalodinitril-Anionen — gewählt wurde das Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropen-Addukt **8i** des 2-Methoxy-phenylmalodinitrils (**7h**) und das Diphenylcyclopropen-Addukt **8j** des 2-Äthoxy-phenylmalodinitrils (**7j**) — gemeinsam in der Schmelze thermolysiert.

Chromatographische Aufarbeitung ergab ein Gemisch, das nur die [4-Methoxy-phenyl]-chinocyclopropene **50** und **51** enthielt und NMR-spektroskopisch durch das Vorhandensein von  $\text{OCH}_3$ - und  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe eindeutig charakterisiert war. Die Spektraldaten von **50**, **51** und **52** waren zuvor durch Thermolyse der Addukte **8i**, **8j** und **8k** getrennt ermittelt worden.

Damit ist gemäß dem Schema

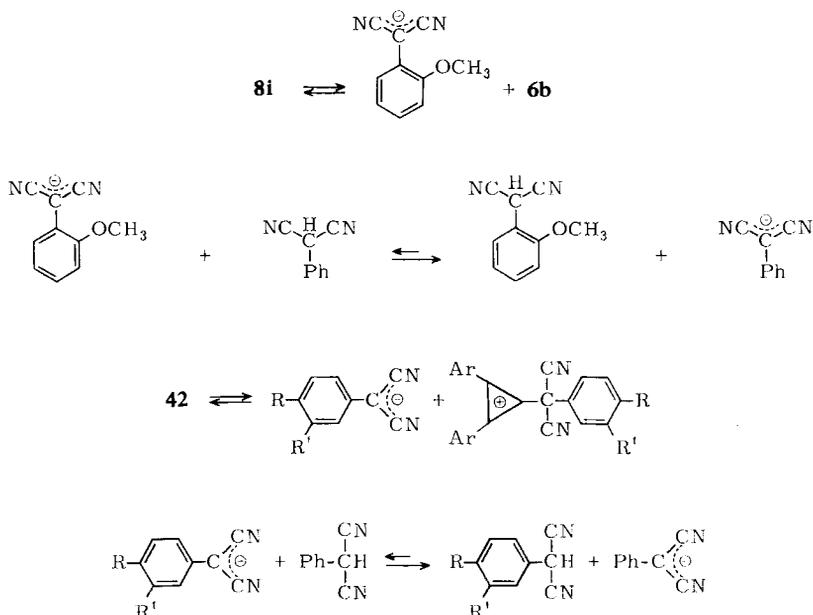


(+ analoge Diphenylchinocyclopropene)

ein intermolekularer Chemismus der Chinocyclopropen-Bildung nachgewiesen.

Konkurrenzversuche mit verschiedenen aciden Arylmalodinitrilen bestätigen diesen Befund. So gibt das Addukt **8i** bei Thermolyse in Gegenwart von Phenylmalodinitril ausschließlich das Chinocyclopropen **9b**, das Addukt **8j** und Naphthyl-(1)-malodinitril **7a** ausschließlich das *p*-Naphthochinocyclopropen **12a** neben den entsprechenden Dinitrilen.

Es muß also in der Schmelze Dissoziation der Addukte stattfinden, der sich eine Deprotonierung anschließt, so daß das weniger basische Anion in das Chinocyclopropen eingeht.



Ein analoger Reaktionsverlauf ist für die Diaddukte **42** anzunehmen, da **42a** beim Erhitzen mit Phenylmalodinitril das Chinocyclopropen **9b** ergibt.

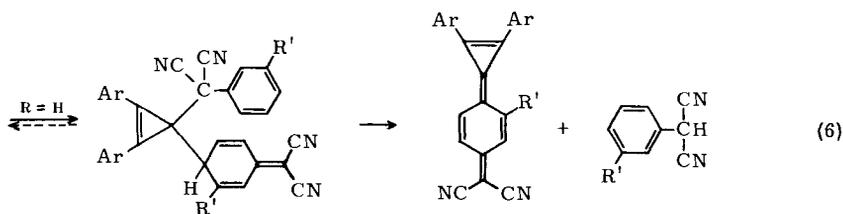
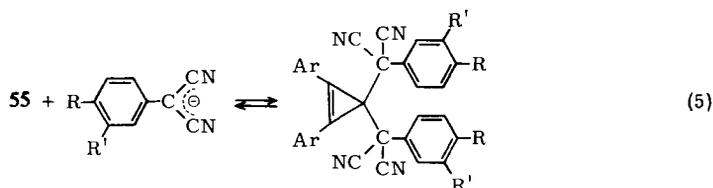
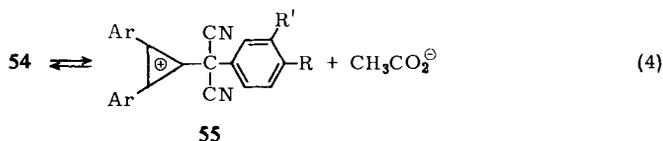
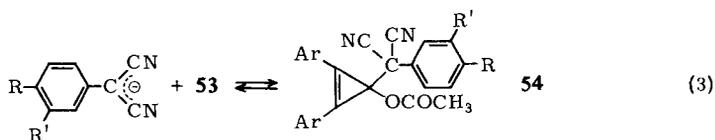
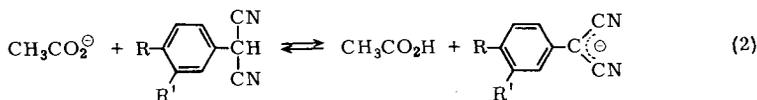
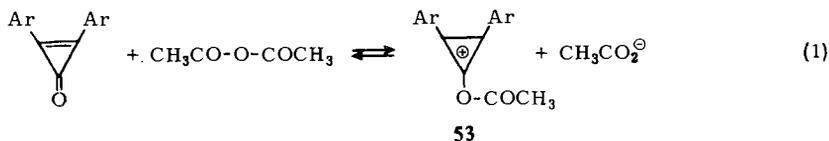
## 2. Reaktion in Acetanhydrid

### a) Chinocyclopropen-Bildung

Die Ergebnisse der Reaktion in Acetanhydrid lassen sich zwanglos durch einen Mechanismus interpretieren, der sich an den von *Kende*<sup>21)</sup> — jedoch ohne experimentelle Sicherung von Zwischenstufen — vorgeschlagenen Chemismus der Reaktion von Cyclopropenonen mit Malodinitril anlehnt; er sei für Phenylmalodinitrile und *p*-Chinocyclopropene formuliert.

Die primäre Bildung eines *O*-Acyl-cyclopropenyl-Kations **53** (Gl. 1) ist durch Abfang mit dem Phenylmalodinitril-Anion zum Cyclopropenylacetat **43** nachgewiesen. Die Bildung der Diaddukte **42** muß dann dementsprechend (Gl. 4 und 5) über Dissoziation zum Kation **55** und Anlagerung des zweiten Arylmalodinitril-Anions erfolgen.

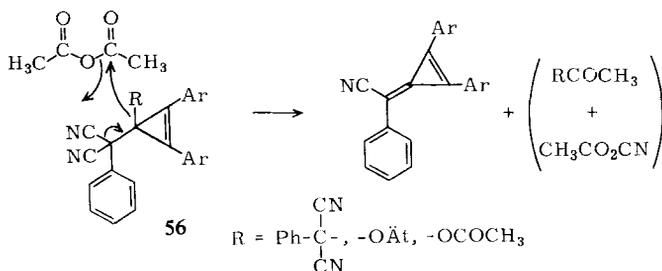
<sup>21)</sup> A. S. Kende und P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4162 (1965).



Daß sich die Chinocyclopropene bevorzugt über Diaddukte **42** – und nicht über Cyclopropenylacetate **54** – bilden, ist neben den präparativen Befunden in Kapitel A durch die gegenüber den Addukten **8** (Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar' = Ph) und **43** erheblich raschere Umwandlung von **42e** zu **9b** angezeigt (siehe S. 614). Dies sollte in erster Linie durch die sterisch anspruchsvolle Ligandenanordnung in **42** bedingt sein, die die Dissoziationsenergie – relativ zu **8** und **43** – stark herabsetzt. Dafür spricht, daß 4-Chlor-phenylmalodinitril ein Addukt (**42b**) bildet, das elektronisch gleichwertige, aber sterisch anspruchsvollere 2-Chlor-phenylmalodinitril dagegen nicht. Nachdem **8** (Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar' = Ph) und **43** in etwa gleichen Ausbeuten zum Chinocyclopropen führen, sollte die „bessere“ Abgangsgruppe nicht der entscheidende Faktor sein.

b) *Methylen cyclopropen-Bildung*

Wie für die Bildung aus Arylmalodinitrilen und Cyclopropenonen erweist sich bei der — ebenfalls beobachteten — Umwandlung von *O*-Äthyl-, *O*-Acyl- und Diaddukten in Methylen cyclopropene **31** Acetanhydrid als notwendiger Reaktionspartner. Da weder in anderen Solventien eine Umwandlung der Addukte zu **31** eintritt noch Acetate oder Acetylchlorid die Reaktion einleiten können, liegt der Schluß nahe, daß die Methylen cyclopropene durch Reaktion der Addukte mit Acetanhydrid gebildet werden; dabei ist eine Säure-Base-Beziehung des Acetanhydrids zu den Addukten in Form des Übergangs **56** zu diskutieren:

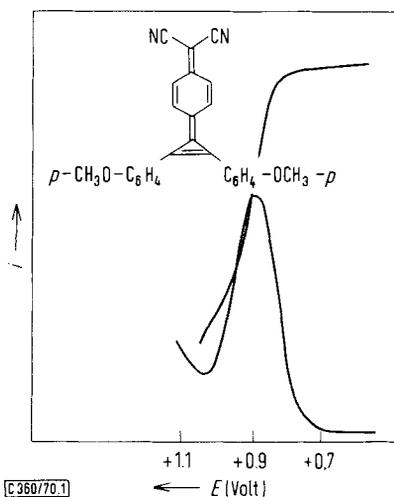


Weitere Experimente zur Sicherung dieser Arbeitshypothese sind im Gange.

## D. Polarographische Untersuchungen

Polarographische Messungen informieren a) über die Lage des Halbstufenpotentials als Maß für die Empfindlichkeit einer Stufe gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln und b) über die Wertigkeit des Elektronenübergangs, d. h. die Zahl der beim Halbstufenpotential übertragenen Elektronen.

Abbild. 1 zeigt ein Polarogramm des Chinocyclopropens **9b** als charakteristischen Vertreter.



Abbild. 1. Polarogramm von **9b**

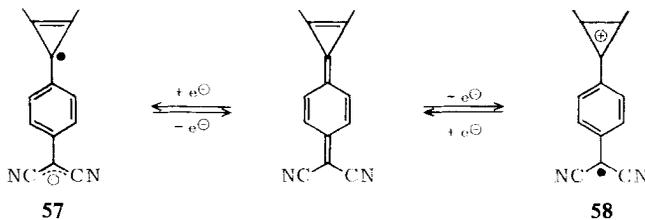
Tab. 2. Polarographische Ergebnisse

	Gleichstrom *) <i>E</i> (mV)	Wechselstrom *) <i>E</i> (mV)	Steigung <i>m</i> (mV/lg <i>E</i> )
1) <i>p</i> -Chinocyclopropene			
<b>9b</b>	873	+ 894	55
<b>51</b>	755	+ 780	55
<b>32</b>	929	+ 976	75
<b>12a</b>	875	+ 944	62
<b>12b</b>	890	+ 886	62
<b>30b</b>	822	+ 892	80
2) <i>o</i> -Chinocyclopropene			
<b>37</b>	791	+ 796	68
<b>38</b>	790	+ 836	77
<b>29</b>	862	+ 932	84
<b>13</b>	977	+ 972	94
<b>14</b>	1002	+ 1056	105

\*) Die Angaben erfolgen der Übersichtlichkeit halber in mV, Genauigkeit  $\pm 20$  mV.

Wie Tab. 2 ausweist, liegen die reziproken Steigungen *m* bei den *p*-chinoiden Systemen sowie den *o*-Chinocyclopropenen **37** und **38** im Gebiet der Einelektronenübergänge <sup>22a)</sup>. Auffällig ist das starke Ansteigen von *m* zu den jeweils sterisch anspruchsvollsten Systemen Anthracen und Phenanthren hin. Dies könnte durch zwei eng nebeneinander liegende Kurven ( $\Delta E < 120$  mV) <sup>22b)</sup>, d. h. zwei Einelektronenübergänge, bedingt sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß nur ein Einelektronenübergang stattfindet und der beobachtete Effekt sterischen Einflüssen zuzuschreiben ist.

Somit stehen als Reaktionsmöglichkeiten zur Wahl a) die Reduktion zum Radikal-Anion **57** und b) die Oxydation zum Radikal-Kation **58**:



Ein qualitativer Vergleich kennzeichnet **58** als das energieärmere System durch die Ausbildung zweier aromatischer Systeme ( $6\pi + 2\pi$ ); somit sollte bei der Polarographie Oxydation eingetreten sein. Die HMO-Berechnungen (siehe S. 621) bestätigen diese Annahme.

Die Halbstufenpotentiale sind nach Tab. 2 abhängig a) von den Substituenten nach Maßgabe der Stabilisierung des entstehenden Kations, b) von der Anellierung, deren Zunahme durch die geringer werdende Aromatisierungsenergie den Energiegewinn bei der Oxydation mindert.

<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> O. H. Müller, *Polarography*, in *Technique of organic chemistry*, 3. Aufl., Interscience Publishers, New York 1960; <sup>22b)</sup> J. Groß, Dissertation, Univ. Würzburg 1968.



Tab. 3. Energetische Charakteristik der Chinocyclopropene

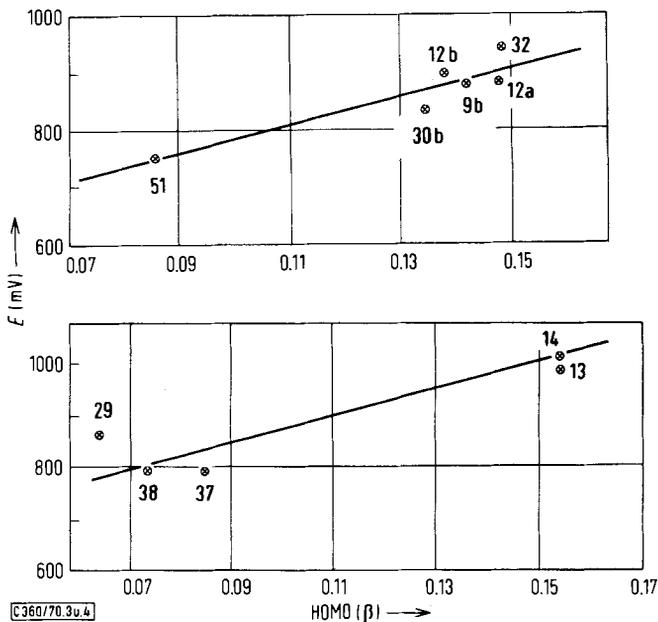
	AO	MO	W	$k_{+1}$	$k_{-1}$	$E_{N \rightarrow V_1}$
9b	28	15	47.7915	+ 0.14207	--0.57798	0.72005
51	29	16	52.0743	+ 0.08625	--0.57798	0.72423
32	29	16	52.0927	+ 0.14848	--0.57798	0.72646
12a	30	15	44.9253	+ 0.14801	--0.50428	0.65229
12b	32	17	53.5761	+ 0.13822	--0.56034	0.69856
30b	36	19	59.3595	+ 0.13487	--0.49869	0.63356
37	30	17	56.3896	+ 0.08456	--0.57798	0.66254
38	30	17	56.3904	+ 0.07325	--0.57798	0.65123
13	32	17	53.5541	+ 0.15469	--0.51143	0.66612
29	32	17	53.0748	+ 0.06372	--0.57798	0.64170
14	36	19	59.3873	+ 0.15425	--0.57015	0.72440

AO = Zahl der Atomorbitale

MO = Zahl der Molekülorbitale des  $\pi$ -SystemsW = Gesamt- $\pi$ -elektronenenergie $k_{+1}$  = Eigenwert des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) $k_{-1}$  = Eigenwert des niedrigsten freien Orbitals (LFMO) $E_{N \rightarrow V_1}$  = Energie des  $N \rightarrow V_1$ -Überganges, Differenz LFMO-HOMO

## 2. Korrelation der HMO-Ergebnisse mit der Polarographie

Die HMO-Rechnung zeigt, daß die Reduktion (0.49--0.58  $\beta$ ) den nahezu vierfachen Energieaufwand der Oxydation (0.06--0.15  $\beta$ ) benötigt. Das einfache HMO-



Abbild. 3 (oben). Korrelation der Gleichstrom-Halbstenpotentiale der *p*-Chinocyclopropene aus Tab. 2 mit der Energie des obersten besetzten Niveaus

Geradengleichung:  $y = (2318 \pm 573)x + (549 \pm 77)$ ; Korrelationskoeffizient:  $\rho = 0.90$

Abbild. 4 (unten). Korrelation der Gleichstrom-Halbstenpotentiale der *o*-Chinocyclopropene aus Tab. 2 mit der Energie des obersten besetzten Niveaus

Geradengleichung:  $y = (2023 \pm 566)x + (669 \pm 64)$ ; Korrelationskoeffizient:  $\rho = 0.90$

Modell bestätigt also die Annahme (S. 620), daß bei der Polarographie der Chinocyclopropene Oxydation eintritt. Dementsprechend ist eine Korrelation nur zwischen der Energie des höchsten besetzten Orbitals und dem Halbstufenpotential möglich, wie die Abbildungen 3 und 4 jeweils für *o*- und *p*-Chinocyclopropene zeigen. Die Geradengleichungen wurden durch Streustatistik ermittelt<sup>24)</sup>.

### 3. Korrelation der HMO-Ergebnisse mit der UV-Spektroskopie

Wie aus den Abbildungen 5 und 6 hervorgeht, lassen sich die Chinocyclopropene mit den ( $E_{N \rightarrow V_1}$ )-Übergängen korrelieren. Es wurden dabei nur Bis-[4-methoxyphenyl]-chinocyclopropene berücksichtigt.

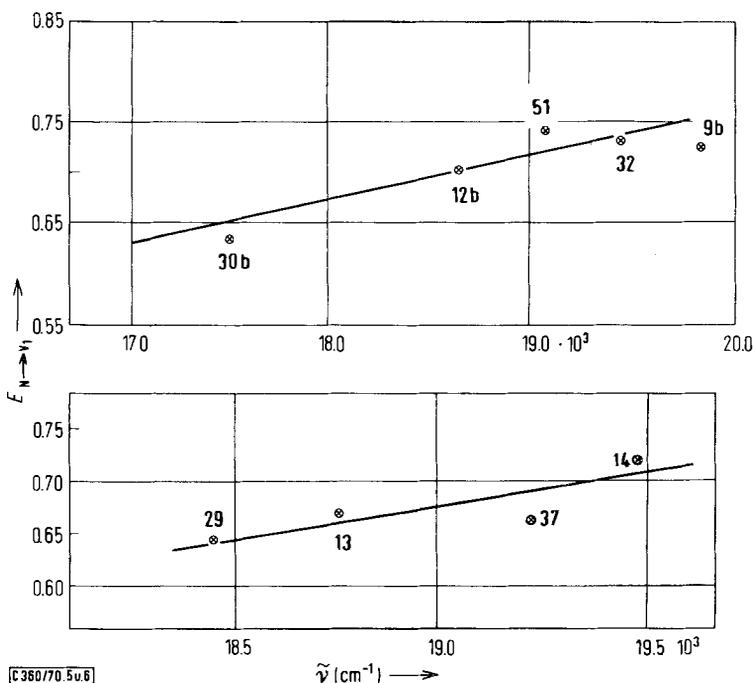


Abbildung. 5 (oben). Korrelation der  $E_{N \rightarrow V_1}$ -Übergänge mit  $\tilde{\nu}$  der *p*-Chinocyclopropene aus Tab. 2  
Geradengleichung:  $y = (24,00 \pm 6,15)x + (1,87 \pm 4,33)$ ; Korrelationskoeffizient:  $\rho = 0,915$

Abbildung. 6 (unten). Korrelation der  $E_{N \rightarrow V_1}$ -Übergänge mit  $\tilde{\nu}$  der *o*-Chinocyclopropene aus Tab. 2  
Geradengleichung:  $y = (0,063 \pm 0,029)x - (0,53 \pm 0,55)$ ; Korrelationskoeffizient:  $\rho = 0,84$

### 4. Korrelation der HMO-Ergebnisse mit der IR-Spektroskopie

Die berechnete  $\pi$ -Bindungsordnung der Nitrilgruppen bei *p*-chinoiden Diphenylchinocyclopropenen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe wurde von Gopper<sup>3)</sup> qualitativ zur Lage der  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Schwingung im IR in Beziehung gesetzt. Die

<sup>24)</sup> Gerechnet mit dem entsprechenden Programm des Instituts für Physikalische Chemie der Univ. Würzburg.

gleichen Ergebnisse finden wir bei den entsprechenden Bis-[4-methoxy-phenyl]-chinocyclopropenen **9b**, **12b** und **30b** (Tab. 4). Ein weitergehender Vergleich mit den übrigen Chinocyclopropenen ist jedoch nicht relevant.

Tab. 4. Vergleich der berechneten  $\pi$ -Bindungsordnung mit der Lage der Nitrilbanden im IR bei den Chinocyclopropenen **9b**, **12b** und **30b**

Verbindung	$\pi$ -Bindungsordnung	$C\equiv N_{gef.}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>9b</b>	0.908	2185/2155
<b>12b</b>	0.915	2190/2160
<b>30b</b>	0.924	2220

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln zu Dank verpflichtet.

Den *Farbwerken Hoechst AG* schulden wir besonderen Dank für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch die Bereitstellung von Ausgangsprodukten, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Aufnahme der Massenspektren.

Fräulein *L. Rabenstein* danken wir für ihre geschickte und fleißige präparative Mitarbeit, Herrn Dr. *E. Fleckenstein* für die Durchführung der polarographischen Messungen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Infracord IR 137 und 137 G von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem Cary 14-, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen.

Umsetzungen mit den Äthoxycyclopropenylum-Kationen **6** wurden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die C-, H-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor Ilse Beetz, Kronach (Ofr.), durchgeführt.

Der Ablauf der Reaktionen und der Fortgang säulenchromatographischer Fraktionierungen (SC) an Kieselgel (Merck) wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelplatten (HF<sub>254</sub> nach Stahl der Fa. Merck) verfolgt.

### A. Ausgangsverbindungen

#### 1. Darstellung der Arylmalodinitrile 7

a) *Methode A*<sup>25,26</sup>: Die entsprechenden *Cyanmethyl*-Verbindungen wurden mit *Natrium* und *Diäthylcarbonat* bei 110–130° zum *Arylcyanessigester* kondensiert und der rohe Ester mit konz. *Ammoniak* in das *Arylcyanacetamid* übergeführt. Aus dem Amid wurde mit *Phosphoroxychlorid* zum *Arylmalodinitril* Wasser abgespalten. Die Reinigung erfolgte durch SC (Kieselgel, Eluens Methylenchlorid), danach durch Umkristallisation (Methanol, Äthanol oder Isopropylalkohol).

Waren Zwischenstufen bereits bekannt, so wurde nach diesem Verfahren weitergearbeitet.

<sup>25</sup> J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Sheppard, J. org. Chemistry **31**, 919 (1966).

<sup>26</sup> S. Widequist, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **24B**, No. 14, 7 pp (1947), C. A. **42**, 6349 (1948).

b) *Methode B*<sup>27)</sup>: Die *Cyanmethyl*-Verbindung wurde bei Raumtemp. mit *Natrium* und *Diäthylcarbonat* in Äther kondensiert. Der rohe *Arylcyanessigester* wurde, wie unter a) beschrieben, weiterverarbeitet.

c) *Methode C*<sup>28)</sup>: Die *Cyanmethyl*-Verbindung wurde mit *2,4-Dimethyl-phenylisocyanat*<sup>29)</sup> in Gegenwart von 2 Mol *Natriumhydrid* umgesetzt. Die Aufarbeitung wurde dahingehend variiert, daß die wäßrig-alkalische Lösung des Produkts mehrmals mit Äther extrahiert und die organische Phase verworfen wurde. Nach Ansäuern, Ausäthern und Abziehen des Solvens hinterbleibt das *Arylmalodinitril* zumeist als Öl, das durch SC (Kieselgel, Eluens Methylchlorid) gereinigt wird.

Eine Übersicht über die dargestellten Arylmalodinitrile **7** geben die Tabellen 5 und 6. [Naphthyl-(1)]-malodinitril (**7a**) wurde nach I. c.<sup>30)</sup>, [Anthryl-(9)]-malodinitril (**7b**) nach I. c.<sup>31)</sup> dargestellt.

Tab. 5. Arylmalodinitrile **7**

-malodinitril	Ausgangsverbindung Methode	Ausb. (%)*)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					Ber. C	H	N	
Naphthyl-(2)- (7c)	2-Cyanmethyl-naphthalin <sup>32)</sup>	A	54	123—124°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (192.2)	81.24 81.24	4.20 4.48	N 14.58 N 14.70
[4-Methyl-naphthyl-(1)]- (7d)	4-Methyl-1-cyan-methyl-naphthalin <sup>33)</sup>	A	30	138—140°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (206.2)	81.55 81.26	4.88 4.81	N 13.58 N 13.42
Phenanthryl-(9)- (7e)	9-Cyanmethyl-phenanthren <sup>34)</sup>	A	20	182—183°	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (242.3)	84.27 84.03	4.17 4.32	N 13.42 N 13.42
4-Chlor-phenyl- (7f)	[4-Chlor-phenyl]-cyan-essigsäure-äthylester <sup>35)</sup>		36	67.5—69°	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> (176.6)	61.21 61.32	2.85 2.86	Cl 20.08 Cl 20.15
2-Chlor-phenyl- (7g)	[2-Chlor-phenyl]-cyan-essigsäure-äthylester <sup>36)</sup>		47	60—62°	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> (176.6)	61.21 61.32	2.85 2.83	Cl 20.08 Cl 20.25
2-Methoxy-phenyl- (7h)	[2-Methoxy-phenyl]-cyan-essigsäure-amid <sup>27)</sup>		79	85—85.5°	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O (172.2)	69.75 69.60	4.68 4.61	N 16.27 N 16.21
4-Methoxy-phenyl- (7i)	4-Methoxy-phenyl-acetonitril	C	33	67—69°	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O (172.2)	69.75 69.84	4.68 4.48	N 16.27 N 16.30
2-Äthoxy-phenyl- (7j)	2-Äthoxy-phenyl-acetonitril <sup>37)</sup>	B	24	64—64.5°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O (186.2)	71.03 71.16	5.42 5.81	N 15.00 N 15.04
<i>p</i> -Tolyl- (7k)	<i>p</i> -Tolyl-acetonitril	C	24	56—57°	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (156.6)	76.90 77.54	5.04 5.12	
3,4-Dimethoxy-phenyl- (7l)	[3,4-Dimethoxy-phenyl]-cyan-essigsäure-äthylester <sup>35)</sup>		49	154—155°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (202.2)	65.31 65.34	4.98 5.14	N 13.85 N 13.96
3,4-Dichlor-phenyl- (7m)	3,4-Dichlor-phenyl-acetonitril <sup>38)</sup>	B	14	113—114°	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (211.1)	51.22 50.70	1.91 2.15	N 13.28 N 13.28

\*) Ausbeute bezogen auf Ausgangsverbindung.

27) J. B. Niederl und R. T. Roth, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2140 (1938).

28) E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. **98**, 3777 (1965).

29) Herrn Dr. E. Grigat, Bayer-Werke Leverkusen, danken wir für die Überlassung des Produktes herzlich.

30) J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Sheppard, J. org. Chemistry **31**, 919 (1966).

31) R. Gompper, Privatmitteilung. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Gompper für die Überlassung der Darstellungsvorschrift.

32) F. Mayer und O. Schnecko, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1412 (1913).

33) Ng. Ph. Buu-Hoi und P. Cagniant, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **214**, 315 (1942).

34) E. Mosettig und J. van de Kamp, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2995 (1933).

35) F. Leonard, A. Wajnurt, M. Klein und C. M. Smith, J. org. Chemistry **26**, 4062 (1962).

36) G. Cignarella, L. Mariani und E. Testa, Gazz. chim. ital. **95**, 831 (1965).

37) R. Pschorr und F. Zeidler, Liebigs Ann. Chem. **373**, 76 (1910).

38) P. B. Russel und G. H. Hitching, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3763 (1951).

Tab. 6. IR- und NMR-Daten der Arylmalodinitrile 7 aus Tab. 5

	IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )		NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$ , $\tau$ )		
	$\text{>C-H}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	aromat. H	$\text{>C-H}$	Substituent
7c	2860	2240	1.92–2.72	4.75	—
7d	2890	2250	1.81–2.77	4.49	7.29 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )
7e	2895	2250	1.16–2.93	4.50	—
7f	2910	2250	2.28–2.65	4.83	—
7g	2920	2260	2.23–2.72	4.50	—
7h	2860	2240	2.26–2.96	4.58	5.92 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ )
7i	2900	2265	2.46–3.08	4.93	6.13 (s, 3H, $\text{OCH}_3$ )
7j	—	2260	2.34–3.04	4.69	5.77 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 8.46 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
7k	2930	2265	2.50–2.82	4.94	7.61 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )
7l	2880	2260	3.00–3.69	5.15	6.38 (s, 6H, $\text{OCH}_3$ )
7m	2915	2260	2.27–2.68	4.85	—

## 2. O-Äthyl-Addukte 8 und 11

10 mMol *Cyclopropenon* wurden entweder in 20 ccm absol. Äthylenchlorid (Diphenylcyclopropenon) oder in 20 ccm absol. Methylenchlorid (Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropenon) mit 10 mMol + 20% Überschuß an *Triäthylloxonium-tetrafluorborat* alkyliert<sup>7)</sup>. Ohne Isolierung des nach ca. 15 Min. ausfallenden *Äthoxycyclopropenylium-Salzes* fügte man 10 mMol *Arylmalodinitril 7* bzw. *9-Cyan-fluoren (10)* zu und tropfte 20 mMol *Äthyl-diisopropylamin* ein. Man rührte 2–5 Min. bei Raumtemp. nach und zog das Solvens bei möglichst niedriger Temp. i. Vak. ab. Der Rückstand wurde zwecks Entfernung des Äthyl-diisopropylammonium-tetrafluorborats mit Benzol digeriert, in welchem dieses unlöslich ist. Das Filtrat wurde bei möglichst tiefer Temp. vom Solvens befreit, zum Schluß im Ölpumpenvakuum. Das so erhaltene, meist ölige Produkt wird durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht.

Die Addukte zersetzen sich bei der SC und z. T. beim Umkristallisieren. Beste Reinigungsmöglichkeit ist intensives Digerieren mit Äthanol.

Die Tabellen 7 und 8 fassen die spektralen und analytischen Daten der farblosen Addukte 8 und 11 zusammen.

## B. Darstellung von Chinocyclopropenen

### I. Durch Umwandlung der 1:1-Addukte 8 und 11

1. *1-Dicyanmethylen-4-[2.3-diphenyl-cyclopropenylyden]-1.4-dihydro-naphthalin (12a)*: 0.50 g (1.17 mMol) Addukt 8a wurden 10 Min. auf 150° erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Methylenchlorid aufgenommen, der dunkelrote Rückstand abgesaugt (0.10 g, 26%) und aus Dimethylformamid umkristallisiert, wobei zuerst amorphes rotbraunes Produkt ausfiel, das sich nach längerer Zeit im Kühlschrank zu schwarz-blauen Nadeln umwandelte; Schmp. >340°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (380.5) Ber. C 88.38 H 4.23 N 7.36 Gef. C 88.45 H 4.21 N 6.94

IR (KBr): 2185, 2160 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1830 (Cyclopropen), 1580, 1565/ $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  527 nm ( $\epsilon = 81000$ ), 280 (29000), 330 (Schulter).

NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ;  $\text{TMS}_{\text{ext.}}$ ):  $\tau$  4.08 (s, 1H,  $\text{>CH}$  (Protonierung)), 1.54–3.14 (m, 16 aromat. H).

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Spektraldaten der 1:1-Addukte **8** und **11**

3-Äthoxy- . . . -cyclopropen-(1)	Ausb. (%)	Schmp.	IR (cm <sup>-1</sup> ) Cyclopropen	NMR (τ) -OCH <sub>2</sub> -
-1.2-diphenyl-3-[naphthyl-(1)-dicyan-methyl]- ( <b>8a</b> )	27	146–147°	1785	6.66
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)-dicyan-methyl]- ( <b>8b</b> )	78	162–163°	1780	6.66
-1.2-diphenyl-3-[naphthyl-(2)-dicyan-methyl]- ( <b>8c</b> )	66	162–164°	1790	6.57
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)-dicyan-methyl]- ( <b>8d</b> )	74	133–135°	1800	6.59
-1.2-diphenyl-3-[(4-methyl-naphthyl-(1)-dicyan-methyl)- ( <b>8e</b> )	44	131–132°	1790	6.59
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[(4-methyl-naphthyl-(1)-dicyan-methyl)- ( <b>8f</b> )	57	154–156°	— *)	6.63
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[phenanthryl-(9)-dicyan-methyl]- ( <b>8g</b> )	62	164–165°	— *)	6.58
-1.2-diphenyl-3-[2-methoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8h</b> )	58	145–147°	— *)	6.55
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[2-methoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8i</b> )	52	163–164°	1800	6.52
-1.2-diphenyl-3-[2-äthoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8j</b> )	50	154–155°	1795	6.56
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[2-äthoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8k</b> )	41	138–139°	1795	6.54
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-methoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8l</b> )	92	107–108°	— *)	6.62
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[3.4-dimethoxy- $\alpha,\alpha$ -dicyan-benzyl]- ( <b>8m</b> )	66	139–140°	— *)	6.54
-1.2-diphenyl-3-[9-cyan-fluorenyl-(9)]- ( <b>11a</b> )	64	193–194°	1790	6.66
-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[9-cyan-fluorenyl-(9)]- ( <b>11b</b> )	81	219–220°	1785	6.68

\*) Hier ist eine Cyclopropenbande nicht mit Sicherheit zuzuordnen, da in diesem Bereich die — ebenfalls sehr intensitätsschwachen — Oberschwingungen der Aromaten liegen.

2. 1-Dicyanmethylen-4-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliiden]-1,4-dihydro-naphthalin (**12b**): 0.77 g (1.60 mMol) Addukt **8b** wurden 10 Min. bei 160–170° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Äther digeriert und der Rückstand aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert: 0.50 g (72%) **12b**, Schmp. 300° (Zers.), schwarze, metallisch glänzende Kristalle.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (440.5) Ber. C 81.79 H 4.57 N 6.36 Gef. C 81.54 H 4.55 N 6.30

IR (KBr): 2190, 2160 (C≡N), 1820 (Cyclopropen), 1600/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 537 nm (ε = 105300), 324 (34700), 337 (Schulter).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.35 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 4.06 (s, 1H, >CH (Protonierung)), 1.72–3.09 (m, 14 arom. H).

Tab. 8. Analytische Daten der Addukte **8** und **11**

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse			Umkristallisiert	
		C	H	N		
<b>8a</b>	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (426.5)	Ber.	84.48	5.20	6.57	Tieftemperatur Chloroform
		Gef.	83.61	4.99	6.12	
<b>8b</b>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (486.6)	Ber.	79.00	5.38	—	*)
		Gef.	78.24	5.15	—	
<b>8c</b>	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (426.5)	Ber.	84.47	5.20	—	ÄtOH
		Gef.	84.46	5.41	—	
<b>8d</b>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (486.6)	Ber.	79.00	5.38	5.75	aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mit CH <sub>3</sub> OH fallen
		Gef.	79.13	5.34	5.48	
<b>8e</b>	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (440.5)	Ber.	—	—	6.77	*)
		Gef.	—	—	6.36	
<b>8f</b>	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (500.6)	Ber.	—	—	5.59	*)
		Gef.	—	—	5.48	
<b>8g</b>	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (536.6)	Ber.	—	—	5.22	ÄtOH waschen
		Gef.	—	—	5.08	
<b>8h</b>	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (406.5)	Ber.	79.78	5.46	6.89	*)
		Gef.	80.26	5.33	6.75	
<b>8i</b>	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (466.5)	Ber.	74.67	5.61	6.00	*)
		Gef.	74.69	5.64	5.94	
<b>8j</b>	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (420.5)	Ber.	79.98	5.75	6.66	*)
		Gef.	79.89	5.69	6.88	
<b>8k</b>	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (480.6)	Ber.	74.98	5.87	5.83	*)
		Gef.	75.46	5.80	5.79	
<b>8l</b>	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (466.5)	Ber.	74.67	5.61	6.00	*)
		Gef.	74.27	5.77	6.01	
<b>8m</b>	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (496.6)	Ber.	72.56	5.68	5.64	*)
		Gef.	72.45	5.76	5.68	
<b>11a</b>	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> NO (425.5)	Ber.	87.51	5.45	3.30	Äthanol
		Gef.	87.66	5.44	3.46	
<b>11b</b>	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> (485.6)	Ber.	81.62	5.60	2.88	Nitromethan
		Gef.	81.27	5.50	2.71	

\*) Zur Reinigung wurde mit Äthanol digeriert.

3. 2-[2.3-Bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-9-cyan-2H-fluoren (**15**): 1.22 g (2.50 mMol) Addukt **11b** in 4.4 ccm Essigsäure/0.9 ccm Acetanhydrid/0.9 ccm Triäthylamin wurden 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 3 Min. hatte sich die Lösung tief blauviolett gefärbt. Beim Abkühlen fiel ein dunkelbraunes Produkt aus, das nach Absaugen und Waschen mit Essigsäure aus Essigsäure (99–100proz.) umkristallisiert wurde. Nach Waschen mit Essigsäure und Äther wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. mit absol. Benzol digeriert und der unlösliche Rückstand abgesaugt, mit wenig Methylenchlorid und viel Äther gewaschen; 0.42 g (38%) blau-violette Kristalle, Schmp. >340°. **15** liegt als Kristallsolvat mit 1 Mol Essigsäure vor.

C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (499.6) Ber. C 79.35 H 5.05 N 2.80  
Gef. C 80.25 H 4.67 N 2.10  
Mol.-Gew. 500 (potentiometrisch in Dimethylsulfoxid mit Tetrabutylammoniumhydroxid)

IR (KBr): 2190 (C≡N), 1835 (Cyclopropen), 1600/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 582 nm (ε = 30000), 353 (30000), 334 (30000).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H; TMS<sub>ext</sub>): τ 8.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), 6.30 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 4.70 (s, 1H, >CH (Protonierung)), 1.36–3.20 (m, 15 arom. H).

4. *9-Dicyanmethylen-10-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-9,10-dihydro-phenanthren (14)*: 0.45 g (0.84 mMol) Addukt **8g** wurden in ca. 2 ccm Chloroform mit 6 Tropfen *Acetanhydrid* und 10 Tropfen Essigsäure p. a. versetzt. Innerhalb 1/2 Stde. hatte sich die Lösung dunkelrot gefärbt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. waren 0.23 g (56%) rote Kristalle, Schmp. 218.5–219.5°, ausgefallen.

$C_{34}H_{22}N_2O_2$  (490.6) Ber. C 83.25 H 4.52 N 5.72 Gef. C 83.21 H 4.49 N 5.79

IR (KBr): 2180, 2150 (C≡N), 1830 (Cyclopropen), 1595/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 513 nm (ε = 20 500), 496 (Schulter), 316 (48 000), 232 (6 700).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.38 (s, 6H, –OCH<sub>3</sub>), 4.61 (s, 1H, >CH (Protonierung)), 1.39–3.21 (m, 16 aromat. H).

5. *2-Dicyanmethylen-1-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-1,2-dihydro-naphthalin (13)*: 0.40 g (0.83 mMol) Addukt **8d** in 4.5 ccm Eisessig/*Acetanhydrid* (1:1) wurden 25 Min. zum Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv dunkelrot färbte. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand der SC (Kieselgel) unterworfen. Methylenchlorid eluierte 50 mg einer roten Substanz, die im IR eine Methylencyclopropen-Bande bei 1840/cm zeigte, aber noch stark verunreinigt war. Erneute SC ergab 30 mg rote Festsubstanz, Schmp. 210–211°, DC-einheitlich.

Diese wurde in 5 ccm Äther/10 Tropfen Äthyl-diisopropylamin 1 Stde. bei Raumtemp. unter Rühren digeriert. Nach Absaugen wurde mit Äther, Wasser und wieder mit Äther gewaschen: 25 mg (6.9%) **13**, Schmp. 228–229°, rote Blättchen.

$C_{30}H_{20}N_2O_2$  (440.5) Ber. C 81.79 H 4.57 N 6.36 Gef. C 81.48 H 4.77 N 6.18

IR (KBr): 2180, 2150 (C≡N), 1835 (Cyclopropen), 1595/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 533 nm (ε = 18 300), 310 (67 000), 340 (Schulter).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.40 (s, 6H, –OCH<sub>3</sub>), 4.83 (s, 1H, >CH (Protonierung)), 1.83 bis 3.62 (m, 14 aromat. H).

#### 6. Thermolyse der Addukte **8c** und **8d**

a) 1.00 g (2.35 mMol) Addukt **8c** wurden 10 Min. auf 210–220° erhitzt, wobei Gasentwicklung eintrat. Nach Abkühlen wurde in Benzol aufgenommen und an der Kieselgelsäule (Eluens Benzol) chromatographiert. Zunächst erhielt man 0.45 g (100%) verunreinigtes *Diphenylacetylen* (Schmp. 57–58°), das durch IR, DC und Misch-Schmp. mit authent. Produkt identifiziert wurde. Danach wurden 0.50 g (97%) farblose Kristalle von *2-[1,1-Dicyanpropyl]-naphthalin (25)* vom Schmp. 77–78° isoliert. Umkristallisieren aus Äthanol sowie präparative DC (Kieselgel, Eluens Methylenchlorid/Äther 1:1) erhöhte den Schmp. auf 80.5–82°.

IR (KBr): 2230 (C≡N), 750, 820, 865, 895/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>): τ 8.80 (t, 3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.67 (q, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90–2.75 (m, 7.7 aromat. H).

Die Analyse traf nicht genau auf das äthylierte Naphthyl-(2)-malodinitril zu, da *Diphenylacetylen* nicht völlig abtrennbar war.

#### b) Synthese von **25**

1. 16.00 g (67 mMol) *Naphthyl-(2)-cyan-essigsäure-äthylester (28)* wurden zu einer siedenden Lösung von 1.60 g Natrium (67 mg-Atom) in 25 ccm Äthanol gegeben, danach 10.00 g (90 mMol) Äthylbromid zugegeben und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, getrocknet und der Äther abgezogen. Es resultierte ein hellbraunes Öl, das langsam kristallisierte.

NMR (CDCl<sub>3</sub>; TMS<sub>int.</sub>):  $\tau$  8.72–9.05 (2t, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.68 (q, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.80 (q, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Das Rohprodukt wurde mit 350 ccm konz. *Ammoniak* 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der feine voluminöse, kristalline Niederschlag des *Säureamids* wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, mit Äther digeriert und bei 100° getrocknet.

2. 2.08 g (8.8 mMol) *Säureamid* wurden in 9 ccm Acetonitril mit 1.30 g Natriumchlorid und 0.8 ccm *Phosphoroxchlorid* 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther und Wasser versetzt, die organische Schicht abgetrennt, getrocknet und das Solvens abgezogen. Der Rückstand wurde durch SC (Kieselgel, Eluens Methylenchlorid) gereinigt; man erhielt 1.60 g (83%) **25**, aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 83–84°.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (220.3) Ber. C 81.77 H 5.49 Gef. C 81.20 H 5.52

IR (KBr): 2240 (C≡N), 750, 820, 865, 895/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>; TMS<sub>int.</sub>):  $\tau$  8.80 (t, 3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.67 (q, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95–2.80 (m, 7 arom. H).

c) 1.00 g (2.06 mMol) Addukt **8d** wurden 20 Min. bei 170–185° gehalten, wobei Gasentwicklung eintrat. Durch SC (Kieselgel, Eluens Benzol/Petroläther 1:1) wurden 0.40 g (90%) **25**, Schmp. 81–83°, erhalten.

Essigester eluierte 0.46 g (84%) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropenon* (**27**), Schmp. 172–179°, identifiziert durch IR- und DC-Vergleich.

## II. Chinocyclopropen-Bildung in Acetanhydrid

1. *1-Dicyanmethylen-4-[2,3-diphenyl-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2,5)* (**9a**): 1.42 g (10 mMol) *Phenylmalodinitril* wurden mit 1.03 g (5 mMol) *Diphenylcyclopropenon* (**26**) in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. 15 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten 1.20 g (72.5%) rotbraune Kristalle aus, die durch IR, UV und Schmp. sich als identisch mit dem in l. c.<sup>3)</sup> beschriebenen Produkt erwiesen.

2. **12a**: 1.92 g (10 mMol) **7a** wurden mit 1.03 g (5 mMol) **26** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. 5 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten beim Erkalten 0.85 g (45%) rotbraunes **12a**, das durch IR, UV und Misch-Schmp. mit dem in I/1. erhaltenen Produkt identifiziert wurde.

3. *1-Dicyanmethylen-4-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2,5)* (**9b**): 1.42 g *Phenylmalodinitril* (10 mMol) wurden mit 1.33 g (5 mMol) *Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropenon* (**27**) in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. zum Sieden erhitzt, wobei bereits in der Hitze Kristalle ausfielen. Nach Erkalten und Waschen der abgesaugten Kristalle mit Äther fielen 1.55 g (85%) grünlich schimmerndes **9b** an (identifiziert durch IR, UV und Misch-Schmp.).

4. **13**: 1.92 g (10 mMol) **7c** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 1.33 g (5 mMol) **27** 10 Sek. zum Sieden erhitzt. Die blutrote Lösung wurde nach Erkalten der SC (Kieselgel, Eluens Methylenchlorid) unterworfen, wobei 0.54 g (25%) rotes **13**, Schmp. 196–201° anfielen, das zur Reinigung wie unter I/5. chromatographiert wurde (Identifizierung durch IR, DC und Misch-Schmp.).

5. *1-Methyl-4-dicyanmethylen-3-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-3,4-dihydro-naphthalin* (**29**): 2.06 g (10 mMol) **7d** wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 5 ccm *Acetanhydrid* p. a. 1 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde die Lösung der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Nach Entfernen von 0.75 g **7d** und braunen Zersetzungsprodukten wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (30:1) eluiert, wobei 0.50 g (18.5%) rote Kristalle

anfieren, die durch zweimalige präparative DC (Eluens Essigester bzw. Äther) gereinigt wurden; rote Kristalle vom Zers.-P. 197°.

$C_{31}H_{22}N_2O_2$  (454.5) Ber. C 81.92 H 4.88 N 6.17 Gef. C 81.34 H 5.16 N 6.74

IR (KBr): 2170, 2150 (C≡N), 1820/cm (Cyclopropen).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 7.50 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>), 6.38 (s, 6 H, -OCH<sub>3</sub>), 4.51 (s, 1 H, Protonierung), 1.99–3.11 (m, 13 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 542 nm (ε = 15000), 342 (Schulter), 339 (40000), 280 (Schulter).

6. 4,5-Dimethoxy-1-dicyanmethylen-2-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(3,5) (**37**) und 3,4-Dimethoxy-1-dicyanmethylen-2-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(3,5) (**38**): 2.02 g (10 mMol) **71** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 1.33 g (5 mMol) **27** 10 Sek. zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich tiefrot. Nach dem Erkalten wurde sie direkt der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 30:1) unterworfen. Nach Abtrennung von 3.10 g „Diaddukt“ **42a** wurden zwei rote Fraktionen isoliert, die durch zweimalige präparative DC mit Benzol/Aceton (5:1 bzw. 1:1) getrennt werden konnten. Man erhielt

a) 10 mg **37** (0.4%), Zers.-P. 80°, rote Kristalle.

$C_{28}H_{22}N_2O_4$  (450.1580) Mol.-Gew. Gef. 450.1568 (Abweichung 1.2 μ\*) durch hochauflösende Massenspektrometrie

\* u ist 1/12 der Masse des C-Isotops <sup>12</sup>C, μ = Millimasse.

IR (KBr): 2185, 2160 (C≡N), 1830 (Cyclopropen), 1600/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 520 nm (ε = 10000), 334 (34000), 303 (37000).

b) 2.5 mg **38** (0.1%), Zers.-P. 80°, rote Kristalle.

$C_{28}H_{22}N_2O_4$  (450.5) Mol.-Gew. Gef. 450 (massenspektrometrisch)

IR (KBr): 2190, 2160 (C≡N), 1840 (Cyclopropen), 1590/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 512 nm (ε = 5500), 366 (Schulter), 324 (11000), 270 (17000).

c) Nach zweimaliger Chromatographie (Benzol/Aceton 1:1) erhält man rote Kristalle, die **39** enthalten.

$C_{29}H_{22}N_2O_6$  (494.5) Mol.-Gew. 494 (massenspektrometrisch)

IR (KBr): 2210 (C≡N), 1840 (Cyclopropen), 1720/cm (C=O).

7. 9-Dicyanmethylen-10-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-9,10-dihydro-anthracen (**30b**): 2.42 g (10 mMol) **7b** wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde die Lösung der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Dabei wurden 1.25 g (51%) **30b** isoliert, das durch erneute SC DC-einheitlich erhalten wurde, Schmp. > 300°; rotviolette Kristalle.

$C_{34}H_{22}N_2O_2$  (490.6) Ber. C 83.24 H 4.52 N 5.71 Gef. C 82.80 H 4.51 N 5.56

IR (KBr): 2220 (C≡N), 1820/cm (Cyclopropen).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.38 (s, 6 H, -OCH<sub>3</sub>), 1.66–3.26 (m, 16 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 572 nm (ε = 25000), sehr breit, 366 (22500), 354 (22500), 305 (42000).

### C. Methylenecyclopropene **31**

1. 1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-chlor-*α*-cyan-benzyliden]-cyclopropen (**31a**): 0.88 g **7f** und 1.33 g **27** (je 5 mMol) wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die dunkle Flüssigkeit wurde der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Es fielen 0.76 g

(38 %) **31 a** an, die durch zweimalige SC (Kieselgel, Eluens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt wurden; Schmp. 187–188°, gelbe Kristalle.

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$  (399.9) Ber. C 75.09 H 4.54 Cl 8.87 Gef. C 74.47 H 4.55 Cl 8.96

IR (KBr): 2190 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1845/cm (Cyclopropen).

NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.16 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.19–3.08 (m, 12 arom. H).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  401 nm ( $\epsilon = 8400$ ), 333 (22000), 306 (31500), 296 (31000), 268 (17000).

2. 1,2-Diphenyl-3-[3,4-dichlor- $\alpha$ -cyan-benzyliden]-cyclopropen (**31 b**): 4.24 g (20 mMol) **7 m** wurden in 6 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 4.12 g (20 mMol) **26** 30 Min. zum Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten erfolgte spontane Kristallisation. Nach Absaugen und Waschen mit Äther erhielt man 1.60 g **31 b** vom Schmp. 199–200°. Durch SC (Kieselgel, Eluens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der Mutterlauge fielen weitere 0.20 g an. Gesamtausbe. 24%; aus Glykolmonomethyläther gelbe Kristalle, Schmp. 199–200°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$  (374.3) Ber. C 73.81 H 3.50 N 3.99 Gef. C 73.80 H 3.73 N 3.74

IR (KBr): 2190 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1850/cm (Cyclopropen).

NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  1.50–3.08 (m, arom. H).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  404 nm ( $\epsilon = 5200$ ), 324 (22400), 270 (25300).

3a. 1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[3,4-dichlor- $\alpha$ -cyan-benzyliden]-cyclopropen (**31 c**): 1.05 g (5 mMol) **7 m** wurden mit 1.33 g **27** (5 mMol) in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. zum Sieden erhitzt. Nach 20 Min. hatte sich die Lösung tiefschwarz gefärbt; nach Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt: 0.60 g (28 %), Schmp. 180°; aus Glykolmonomethyläther gelbe Kristalle, Schmp. 208–210°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$  (434.3) Ber. C 69.14 H 3.94 Cl 16.33 N 3.23

Gef. C 68.14 H 3.92 Cl 16.38 N 3.15

IR (KBr): 2185 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1830/cm (Cyclopropen).

NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.40 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.28–3.26 (m, 11 arom. H).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  396 nm ( $\epsilon = 9700$ ), 339 (25500), 308 (32000), 299 (31000), 271 (17000).

3b. *Synthese des Vergleichprodukts*: 1.86 g (10 mMol) **7 m** wurden zu 10 mMol **6 b** in 20 ccm Methylenchlorid gegeben, 2.60 g (20 mMol) *Äthyl-diisopropylamin* in 5 ccm Methylenchlorid zugegeben und 10 Min. bei Raumtemp. gerührt. Das nach der üblichen Aufarbeitung (siehe A/2.) anfallende Öl wurde der SC (Kieselgel, Eluens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) unterworfen. Man erhielt 0.75 g gelbe Kristalle (17%), aus Glykolmonomethyläther Schmp. 208–210°, identisch mit dem in 3a. erhaltenen Produkt nach Misch-Schmp. und IR.

4. 1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[2-chlor- $\alpha$ -cyan-benzyliden]-cyclopropen (**33**) und 2-Chlor-1-dicyanmethylen-4-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2,5) (**32**): 0.88 g (5 mMol) **7 g** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* mit 1.33 g **27** (5 mMol) 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde die dunkelrote Lösung der SC (Kieselgel, Eluens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) unterworfen.

a) Als erste Fraktion fielen 0.40 g (20%) **33** als Öl an, das nach Digerieren mit Äther zu gelben Kristallen erstarrte, Schmp. 162–165°. Nach zweimaliger SC an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Schmp. 174–176°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$  (399.9) Ber. C 75.09 H 4.54 Cl 8.87 Gef. C 74.70 H 4.59 Cl 8.90

IR (KBr): 2185 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1840/cm (Cyclopropen).

NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.08 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.11–3.03 (m, 12 arom. H).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  401 nm ( $\epsilon = 8900$ ), 353 (24000), 305 (34000), 296 (33500), 268 (17500).

b) Durch Eluieren mit ÄtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 : 30) wurden 0.49 g (23 %) **32** isoliert. Nach erneuter SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ÄtOH 60 : 1) und anschließender präparativer DC (Eluens Ät<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) analysenreine, rote Kristalle, Schmp. >300° (Zers.).

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (424.8) Ber. C 73.50 H 4.03 N 6.20 Gef. C 73.59 H 3.88 N 6.59

IR (KBr): 2195, 2165 (C≡N), 1840/cm (Cyclopropen).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 514 nm (ε = 83000), 341 (40000), 336 (31000).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.33 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 1H, Protonierung), 1.88 bis 3.11 (m, 11 arom. H).

5. *1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[*o*-cyan-benzyliden]-cyclopropen (31d) und 1-Dicyanmethylen-4-[2,3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2,5) (9b)*: 5.68 g (40 mMol) *Phenylmalodinitril* wurden in 12 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 5.32 g (20 mMol) **27** 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit *Acetanhydrid* und *Äther* gewaschen: 6.63 g (85 %) **9b**, Schmp. 280°, dunkelgrüne Kristalle.

Das Filtrat wurde an der Ölpumpe weitgehend eingeeengt und der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Nach den ersten Fraktionen, die aus *Phenylmalodinitril* und dem „Diaddukt“ **42e** bestanden (DC-Vergleich mit authent. Material), fielen 0.12 g (1.65 %) **31d** als gelbes Öl an, das mit *Äthanol* zu gelben Kristallen angerieben werden konnte; mit *Äther* digeriert, Schmp. 157–158°.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (365.4) Ber. C 82.16 H 5.39 Gef. C 82.44 H 5.39

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1845/cm (Cyclopropen).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 403 nm (ε = 9000), 325 (22500), 303 (34000), 295 (34000), 280 (24000), 265 (15000).

6. *1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-methyl-*o*-cyan-benzyliden]-cyclopropen (31e)*: 0.78 g **7k** wurden mit 1.33 g **27** (je mMol) in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. zum Sieden erhitzt. Nach 20 Min. wurde die Lösung nach Erkalten der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Nach Abtrennen des Diadduktes **42d** wurde als nächste Fraktion ein gelbes Öl isoliert, das nach Anreiben mit *Äthanol* 80 mg (4.3 %) **31e** lieferte; nach Digerieren mit *Äther* Schmp. 167 bis 169°, gelbe Kristalle.

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (379.5) Ber. C 82.30 H 5.58 Gef. C 82.14 H 5.72

IR (KBr): 2190 (C≡N), 1840/cm (Cyclopropen).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 406 nm (ε = 7000), 329 (18000), 303 (33000), 298 (34000), 282 (20000), 266 (12500).

NMR (CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 7.87 (s, 3H, —CH<sub>3</sub>), 6.12 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 1.97 bis 3.17 (m, 12 arom. H).

7. *1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-methoxy-*o*-cyan-benzyliden]-cyclopropen (31f)*: 0.86 g (5 mMol) **7i** wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen, wobei als erstes 0.25 g (8.5 %) des Diadduktes **42c** anfielen.

Als zweite Fraktion wurden 0.13 g (6.7 %) **31f** als gelbes Öl isoliert, das durch Lösen in warmem *Äther* und mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank gelbe, analysenreine Kristalle vom Schmp. 146–148° ergab (DC-einheitlich).

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (395.5) Ber. C 78.96 H 5.36 Gef. C 78.25 H 5.35

IR (KBr): 2185 (C≡N), 1845/cm (Cyclopropen).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 410 nm (ε = 7700), 330 (18500), 307 (37000), 299 (37000), 281 (23000), 270 (16500).

8. 2.3.5.6-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-bis-[3.4-dimethoxy- $\alpha$ -cyan-benzyliden]-cyclohexadien-(2.5) (**34**): 2.02 g (10 mMol) **71** in 6 ccm *Acetanhydrid* p. a. wurden mit 2.66 g (10 mMol) **27** 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fielen 0.70 g (8.3%) kupferfarbene Kristalle aus, die mit wenig Äther und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen wurden; Zers.-P. 348°.

$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8$  (851.0) Ber. C 76.22 H 5.46 N 3.30 Gef. C 76.15 H 5.26 N 3.38

IR (KBr): 2220 (C $\equiv$ N), 1635/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  480 nm (Schulter), 450 (Schulter), 404 ( $\epsilon = 17600$ ), 386 (Schulter), 284 (66000), 262 (60000), 256 (60000), 250 (57000).

NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.38 (s, 24H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.62–4.04 (m, 22 arom. H).

#### D. Addukte aus Cyclopropenonen und Arylmalodinitrilen in *Acetanhydrid*

1. 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3.3-bis-[3.4-dimethoxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dicyan-benzyl]-cyclopropen (**42a**)

a) 2.02 g (10 mMol) **71** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 1.33 g (5 mMol) **27** solange auf ca. 110° erwärmt, bis alles gelöst war. Nach Erkalten wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit Äther digeriert und mit heißem Essigester gewaschen: 3.10 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 195° (Zers.).

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$  (652.7) Ber. C 71.78 H 4.95 N 8.58

Gef. C 71.64 H 5.09 N 8.97

Mol.-Gew. 635 (osmometrisch in Chloroform)

IR (KBr): 2250/cm (C $\equiv$ N).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.40 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.10 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.06 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.18–3.35 (m, 14 arom. H).

b) *Hydrolyse von 42a*: 0.50 g (0.77 mMol) **42a** wurden 30 Min. in 6 ccm Äthanol/4 ccm verd. *Salzsäure* zum Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 0.12 g *Bis*-[4-methoxy-phenyl]-cyclopropenon (**27**) aus. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert und der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand der präparativen DC (Kieselgel, Benzol) unterworfen. Daraus wurden isoliert a) weitere 0.07 g Cyclopropenon (Gesamtausbe. 100%), b) 0.23 g (80%) **71**.

Identifizierung durch IR, DC und Schmp.-Vergleich mit authent. Material.

2. 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3.3-bis-[4-chlor- $\alpha$ - $\alpha$ -dicyan-benzyl]-cyclopropen (**42b**): 3.53 g (20 mMol) **7f** in 12 ccm *Acetanhydrid* p. a. wurden mit 2.66 g (10 mMol) **27** versetzt. Durch kurzes Erwärmen bis an den Siedepunkt wurde alles gelöst. Nach Erkalten wurde von den ausgefallenen farblosen Kristallen abfiltriert und mit Äther nachgewaschen: 5.40 g (90%) **42b**. Nach Digerieren mit heißem Essigester Schmp. 206° (Zers.).

$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (601.5) Ber. C 69.89 H 3.69 Cl 11.79 N 9.32

Gef. C 70.58 H 3.80 Cl 11.92 N 9.25

IR (KBr): 2250/cm (C $\equiv$ N).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  6.02 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.25–3.02 (m, 16 arom. H).

3. 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3.3-bis-[4-methoxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dicyan-benzyl]-cyclopropen (**42c**): 1.72 g (10 mMol) **7i** wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. einige Sekunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen farblose Kristalle aus, die nach Absaugen mit Äther und heißem Essigester digeriert wurden: 2.40 g (81%) farblose Kristalle, Schmp. 197–199°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$  (592.7) Ber. C 75.01 H 4.76 N 9.45 Gef. C 74.78 H 4.49 N 9.67

IR (KBr): 2255/cm (C≡N), 1790/cm (Cyclopropen).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.22 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 6.06 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 2.23–3.31 (m, 16 arom. H).

4. *1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3,3-bis-[4-methyl-α,α-dicyan-benzyl]-cyclopropen (42d)*: 1.56 g (10 mMol) **7k** wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. einige Sekunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Äther und heißem Essigester digeriert wurden: 2.50 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 198–199°.

C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (560.7) Ber. C 79.29 H 5.04 Gef. C 79.95 H 5.13

IR (KBr): 2245 (C≡N), 1785/cm (Cyclopropen).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 7.70 (s, 6H, --CH<sub>3</sub>), 6.06 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 2.22–3.06 (m, 16 arom. H).

5. *1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3,3-bis-[α,α-dicyan-benzyl]-cyclopropen (42e)*: 3.00 g (21 mMol) *Phenylmalodinitril* wurden in 6 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 2.66 g (10 mMol) **27** solange auf 80° erwärmt, bis alles gelöst war. Beim Erkalten fielen farblose Kristalle an, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden: 2.20 g (83%) **42e**, Zers.-P. 140°.

C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (533.6) Ber. C 78.79 H 4.54 N 10.50 Gef. C 78.46 H 4.76 N 10.57

IR (KBr): 2250/cm (C≡N).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.05 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 2.23–3.05 (m, 18 arom. H).

6. *1,2-Diphenyl-3,3-bis-[α,α-dicyan-benzyl]-cyclopropen (42f)*: 1.42 g (10 mMol) *Phenylmalodinitril* wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 1.03 g (5 mMol) **26** erwärmt, bis alles gelöst war. Beim Erkalten kristallisierten 0.40 g farblose Kristalle aus, die mit Äther gewaschen wurden. Aus dem Filtrat wurden durch SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) weitere 0.65 g farbloses **42f** (Anreiben des erhaltenen Öls mit Äthanol) isoliert. Gesamtausb. 44.5%, Schmp. 180° (Zers.).

C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (472.6) Ber. C 83.88 H 4.11 N 11.85 Gef. C 83.44 H 4.25 N 11.85

IR (KBr): 2245/cm (C≡N).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 1.92–2.67 (m, arom. H).

7. *1,2-Diphenyl-3,3-bis-[3,4-dimethoxy-α,α-dicyan-benzyl]-cyclopropen (42g)*: 4.04 g (20 mMol) **71** wurden in 5 ccm *Acetanhydrid* p. a. mit 4.12 g (20 mMol) **26** 25 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen. Dabei wurden 2.80 g (47%) **42g** isoliert, nach Digerieren mit heißem Essigester und Äther Schmp. 207–209°.

C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (592.7) Ber. C 74.99 H 4.76 Gef. C 74.20 H 4.76

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 6.45 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 6.17 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 2.09–3.38 (m, 16 arom. H).

8. *3-Acetoxy-1,2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-[α,α-dicyan-benzyl]-cyclopropen (43)*: 0.35 g (2.5 mMol) *Phenylmalodinitril* wurden mit 1.33 g (5 mMol) **27** in 3 ccm *Acetanhydrid* p. a. solange auf ca. 80° erhitzt, bis alles gelöst war. Nach DC war **27** quantitativ umgesetzt. Der nach dem Erkalten angefallene Kristallbrei wurde mit wenig Methylenchlorid versetzt, so daß fast alles gelöst war. Nach 1 Stde. hatten sich 0.10 g **43** abgeschieden (9%), Schmp. 143° (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (450.5) Ber. C 74.66 H 4.93 N 6.22 Gef. C 74.72 H 4.96 N 6.10

IR (KBr): 2560 (C≡N), 1850 (Cyclopropen), 1760/cm (C=O).

NMR (CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>, TMS<sub>int.</sub>): τ 7.87 (s, 3H, --CH<sub>3</sub>), 6.13 (s, 6H, --OCH<sub>3</sub>), 2.01–3.13 (m, 13 arom. H).

## 9. Reaktionen der Zwischenprodukte

a) *Umwandlung des Diadduktes 42e zum Chinodimethan 9b*: 1.34 g (2.5 mMol) **42e** wurden in 1.5 ccm *Acetanhydrid* 10 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierten aus der roten Lösung 1.33 g (85%) **9b** aus; Identifizierung durch IR, UV, DC, Schmp.

b) *Umwandlung der Addukte zum Chinodimethan 9b in Chlorbenzol*

α) 0.145 g (0.20 mMol) **42e** wurden in 1 ccm absol. Chlorbenzol 10 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierten 0.075 g (84%) **9b** aus, identifiziert wie unter a).

β) 0.045 g „*O*-Acyl-Addukt“ **43** (0.1 mMol) wurden in 0.5 ccm absol. Chlorbenzol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde an der Ölpumpe abgezogen, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen. Die Anwesenheit von **9b** wurde durch DC-Vergleich, die Ausb. UV-spektroskopisch zu 1.6% gefunden.

γ) 0.40 g (0.92 mMol) **8** (Ar = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar' = Ph)<sup>11</sup> wurden in 4.6 ccm absol. Chlorbenzol 10 Min. zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, mit Methylenechlorid aufgenommen und das *Chinodimethan 9b* durch DC nachgewiesen, die Ausb. UV-spektroskopisch zu 1.4% bestimmt.

c) *Bildung des Methylencyclopropens 31a aus Diaddukt 42b*: 0.60 g (1 mMol) **42b** wurden in 1 ccm *Acetanhydrid* p. a. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung direkt der SC (Kieselgel, Eluens Methylenechlorid) unterworfen. Dabei wurden 0.17 g (42.5%) **31a** isoliert, nachgewiesen durch DC und IR.

## E. Kreuzungsversuche

1. Thermolyse der Addukte **8k** und **8i**

a) *2-Äthoxy-1-dicyanmethylen-4-[2.3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2.5)* (**51**): 0.49 g (1.05 mMol) **8k** wurden 10 Min. auf 160° erhitzt. Nach Erkalten wurde intensiv mit Äther sowie Äthanol gewaschen, 420 mg rotbraune Kristalle, Schmp. 179–180°. Um noch anhaftendes Cyclopropenon **27** zu entfernen, wurde die Substanz trocken zur SC auf Kieselgel aufgezogen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. **51** verblieb dabei als roter Ring am Start, die Zone wurde mechanisch der Säule entnommen und das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ÄtOH (30 : 1) vom Kieselgel eluiert: 0.22 g (49%), Schmp. 262° (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (434.5) Ber. C 77.40 H 5.11 N 5.25 Gef. C 77.40 H 5.52 N 5.42

IR (KBr): 2190, 2160 (C≡N), 1850 (Cyclopropen), 1600/cm (C=C).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H; TMS<sub>ext.</sub>): τ 8.74 (t, 3H, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.35 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 5.90 (q, 2H, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.63 (s, 1H, Protonierung), 1.91–3.47 (m, 11 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 525 nm (ε = 58000), 370 (29000), 341 (49000), 326 (39000).

b) *2-Methoxy-1-dicyanmethylen-4-[2.3-bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenyliden]-cyclohexadien-(2.5)* (**50**): 1.00 g (2.16 mMol) **8i** wurden 10 Min. auf 160° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Äther und Äthanol gewaschen, die zurückbleibenden roten Kristalle wurden auf Kieselgel aufgezogen und durch Elution mit Benzol die Verunreinigungen abgetrennt. Die am Start verbleibende rote Zone wurde mechanisch abgetrennt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ÄtOH (30 : 1) eluiert: 0.20 g (22%) **50**, Schmp. 260–265°. Nach Digerieren mit wenig heißem Methanol/Glykolmonomethyläther sowie mit Äther rote Kristalle, Schmp. 270° (Zers.).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (420.5) Ber. C 77.12 H 4.79 N 6.67 Gef. C 77.43 H 4.68 N 6.48

IR (KBr): 2190, 2165 (C≡N), 1835 (Cyclopropen), 1600/cm (C=C).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H; TMS<sub>ext.</sub>):  $\tau$  6.35 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 6.16 (s, 3H, —OCH<sub>3</sub>), 4.64 (s, 1H, Protonierung), 1.92—3.31 (m, 11 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  524 nm ( $\epsilon = 41000$ ), 368 (20000), 340 (32000), 326 (24000).

## 2. Durchführung der Kreuzungsversuche

a) **Addukt 8i mit Addukt 8j**: In zwei Ansätzen wurden jeweils 0.79 g (1.7 mMol) **8i** sorgfältig mit 0.71 g (1.7 mMol) **8j** gepulvert und das Gemisch durch vorsichtiges Erhitzen auf 70—80° zur farblosen Schmelze gebracht. Anschließend wurde die Temp. 10 Min. auf 165° gesteigert. Nach dem Erkalten wurde mit Äther und Äthanol gewaschen, die rotbraunen Kristalle wurden trocken auf Kieselgel aufgegeben und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. Der rote Ring am Start wurde nun der Säule mechanisch entnommen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ÄtOH (30:1) eluiert. Auf diese Weise erhielt man 0.16 g eines Gemisches **50** und **51** als rote Kristalle, Schmp. 205—220°.

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>):  $\tau$  8.74 (t, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.35 (s, —OCH<sub>3</sub>), 5.90 (q, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.16 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.64 (s, Protonierung), 1.91—3.42 (m, arom. H).

b) **7a mit Addukt 8j**: 0.42 g (1 mMol) **8j** wurden mit 0.19 g (1 mMol) **7a** vermischt und 10 Min. auf 160° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Äther digeriert, wobei 40 mg **12a** als rote Kristalle anfielen, die durch DC und IR mit authent. Produkt identifiziert wurden.

Das Filtrat wurde der SC (Kieselgel, Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unterworfen, wobei eine Fraktion von 0.26 g isoliert wurde, die sich nach DC und NMR als ein Gemisch von **7a**, **7j** und **26** erwies.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>):  $\tau$  8.46 (t, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.77 (q, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.69 (s, 2-Äthoxy-phenyl-C—H), 4.36 (s, Naphthyl-C—H), 1.91—3.08 (m, arom. H).

c) **Phenylmalodinitril mit Addukt 8i**: 0.43 g (0.92 mMol) **8i** wurden mit 1.42 g (10 mMol) **Phenylmalodinitril** sorgfältig vermischt und 10 Min. auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther digeriert: 0.30 g rotbraune Kristalle von **9b**. Nach DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ÄtOH 30:1), IR- und NMR-Vergleich ist darin zu 17% **27** enthalten. Die Ausb. an **9b** beträgt nach NMR 73%.

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H; TMS<sub>ext.</sub>):  $\tau$  6.49 (s, 0.9H, —OCH<sub>3</sub>), 6.35 (s, 6H, —OCH<sub>3</sub>), 1.75 bis 3.35 (m, arom. H, gef. 12.8 H, ber. 12.7 H).

d) **Phenylmalodinitril mit Diaddukt 42a**: 0.650 g (1 mMol) „Diaddukt“ **42a** wurden mit 0.28 g (2 mMol) **Phenylmalodinitril** in 3 ccm absol. Chlorbenzol 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 0.31 g (80%) **9b** aus, identifiziert durch DC und IR.

## F. Polarographische Messungen

Die Messungen wurden mit dem Polarographiestand E 354 S der Fa. Metrohm durchgeführt. Als Elektrode wurde eine rotierende Platinelektrode, für Übersichtsmessungen eine Quecksilbertropfelektrode verwandt. Als Vergleichselektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in gesättigter Kaliumchloridlösung, die über eine mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllte Brücke mit der Meßlösung verbunden war. Als Lösungsmittel diente Dimethylacetamid, als Leitsalz Tetraäthylammoniumtetrafluorborat (0.1 *m*). Die Konzentration des Depolarisators war in allen Fällen  $5 \times 10^{-4}$  *m*.

Nach l. c.<sup>22a</sup>) findet man die Wertigkeit des Elektronenübergangs aus der Steigung der Geraden, die beim Auftragen von  $\lg \frac{i}{i_g - i}$  gegen *E* resultiert:  $E - E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{i}{i_g - i}$ .

Aus der reziproken Steigung  $m = \frac{0.059}{n}$  (Volt/lg  $E$ ) erhält man  $n = 1$ :  $m = 59$  (mV/lg  $E$ ) Einelektronenübergang,  $n = 2$ :  $m = 29.5$  (mV/lg  $E$ ) Zweielektronenübergang, und aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse das Halbstufenpotential. Zur Prüfung auf Reversibilität wurde die Methode der Wechselstrom-Polarographie verwandt.

### G. HMO-Rechnungen

Für die Heteroatome bzw. für die Substituenteneinflüsse und die entsprechenden Bindungen wurden folgende Parameter benutzt:

Bindung	$h_x$	$k_{cx}$	Lit.
$C \equiv N$	0.6	1.8	39)
$C - CN$	—	0.8	39)
$C - O$	2	1	40)
$C - Cl$	2	0.4	40)
$C - CH_3$	-0.5	0	40)

<sup>39)</sup> R. Zahradnik in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **5**, 1, Academic Press, New York 1965.

<sup>40)</sup> R. Zahradnik, Institut für Physikalische Chemie ČSAV, Prag, persönliche Mitteilung.